N° d'Ordre
12

THÈSES

PRÉSENTÉES POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

(Minéralogie)

par M. M. DOSIOS

Ingénieur-Chimiste
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

Première Thèse : *Les Schistes bitumineux du Toarcien du Département du Jura et les huiles lourdes qu'ils renferment.*

Deuxième Thèse : *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le Novembre 1924 devant la Commission d'Examen

M. CHAUDIER, *Président.*
M. FOURNIER, M. JOANNIS, *Examinateurs.*

BESANÇON
IMPRIMERIE DE L'EST
—
1924

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Les Schistes bitumineux du Toarcien du Département du Jura

et les huiles lourdes qu'ils renferment

UNIVERSITÉ DE BESANCON

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. CHAUDIER (✻, ✪ I.).

Doyen honoraire

M. MAGNIN (✻, ✪ I.).

Assesseur

M. PARMENTIER (✪ I.).

Professeurs

M. LEBEUF (✻, ✪ I.), *Astronomie.*

M. TRAYNARD (⚷, ✪ A.), *Calcul différentiel et intégral.*

M ANDRADE (✻, ✪ I.), *Mécanique rationnelle et appliquée.*

M. CHAUDIER (✻, ✪ I.), *Physique.*

M. TOURNEUX (⚷, ⚷), *Chimie générale.*

M. TISSIER (✻, ✪, I.), *Chimie appliquée.*

M. JOANNIS, chargé du cours.

M. FOURNIER (✪ I, ⚷), *Géologie et Minéralogie.*

M. MARCEAU, *Zoologie.*

M. PARMENTIER (✪ I.), *Botanique.*

M. EBERHARDT (✪ I.), *Botanique agricole.*

M. MOULIN (✻), *Chronométrie.* Mort au Champ d'honneur.

Secrétaire de l'Université : M. SUFFREN (✪ I.).

A Mon Cher Maitre

M. E. FOURNIER

PROFESSEUR DE GÉOLOGIE ET DE MINÉRALOGIE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

Hommage de profonde reconnaissance et d'affectueux respect de son élève,

M. Dosios.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MA FAMILLE

En témoignage d'affection et de reconnaissance.

AVANT-PROPOS

Qu'il me soit permis, avant de développer mon sujet, de remercier mon professeur, M. Fournier, dont la bienveillante direction et les précieux conseils, ne m'ont jamais fait défaut. Je le prie d'agréer ici l'expression de la plus vive reconnaissance de son élève dévoué et respectueux.

Aux maîtres, dont j'ai suivi les leçons : MM. les professeurs Chaudier, doyen de la Faculté des Sciences, Tourneux, Bresson et Joannis, j'adresse mes sentiments de gratitude.

Je dois aussi des remerciements tout spéciaux à M. Martinet, docteur ès-sciences, mon ancien maître, ainsi qu'à M. Barlot, qui ont bien voulu, très obligeamment me donner toujours de bons conseils.

Je remercie également M. Piroutet de Salins, Docteur ès-sciences, Préparateur à la Faculté d'Alger, qui m'a fourni des renseignements utiles sur les gisements de schistes de la région ; M. Plotton, ingénieur des mines et M. de la Hairié, directeur des mines de Saint-Champ (Ain), qui m'ont autorisé gracieusement à visiter les usines de distillation de schistes.

Enfin, à tous ceux qui m'ont apporté une aide précieuse et m'ont honoré de leur sympathie, j'adresse mes remerciements bien sincères.

M. D.

Besançon, le 7 juillet 1924.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Les références bibliographiques qui vont suivre, nous ont fourni des renseignements précieux, pour la mise au point de ce travail. Nous indiquerons les noms d'auteurs par ordre alphabétique, le titre de l'ouvrage, la date de la publication et l'éditeur. A la fin de chaque chapitre, nous répéterons, comme référence, le numéro de chacun des travaux s'y rapportant.

(1) Aron A. — Note sur l'industrie française des schistes bitumineux. *Ann. des Mines*, 10e *série*, *pp.* 47-75. Paris, 1906.

(2) Becker G. — Experiments on schistosity and slaty cleavage. *U. S. Geological Survey*, nº 241, *p.* 234. *Washington*, 1869.

(3) Berthelot. — Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux. *C. R. Ac. Sc. LXII*, *p.* 949. Paris, 1866.

(4) Bourgeat. — Sur la bordure occidentale du Jura, entre Saint-Amour et Salins. *B. S. G. F.*, 4e *série*, *t.* V. Paris, 1905.

(5) Campbell R.-M. — Historical review of theories advanced by American geologists to account for the origin and accumulation of oil. *Econ. Geol. VII*. New-York, 1911.

(6) Charbaut. — Mémoire sur la Géologie des environs de Lons-le-Saunier. *Ann. des Mines, vol.* IV, *p.* 579. Dunod, Paris, 1819.

(7) Chautard Jean. — Le problème de l'origine des pétroles. *B. Ind. Min.*, 5e *série*, *t.* VIII, *pp.* 111-148. Saint-Étienne, 1915.

(8) Chautard Jean. — Les gisements de pétrole. Doin, Paris, 1922.

(9) Chesneau G. — Industrie des huiles de schiste en France et en Écosse. *Ann. des Mines*, 9e *série*, Vol. III, *pp.* 617-674. Paris, 1893.

(10) Chimie et Industrie. — Congrès International des Combustibles liquides du 9-15 octobre 1922. *Numéro spécial*. Paris, mai 1923.

(11) Colomer F. et Lordier Ch. — Combustibles industriels. Dunod, Paris, 1921.

(12) Coste E.-M. — Volcanic origin of natural gas and petroleum. *Journal Canad. Min. Inst.*, VI, *pp.* 73-128. Ottawa, 1903.

(13) Courau R. — Technique des Pétroles. Doin, Paris, 1921.

(14) Credner. — Traité de Géologie. Savy, Paris, 1879.

(15) Cunningham-Craig. — Kukkersite, the Oilshale of Esthonia. *Jour. of the Inst. of Petroleum Technologists, Vol.* VIII, nº 32. London, July, 1922.

(16) Delahaye H. — Huiles Minérales. Dunod, Paris, 1911.
(17) Deprat J. — Sur le passage du Toarcien au Médiojurassique. *B. S. G. F.* 4e *série, t.* IV, *p.* 679. 1904.
(18) Dorn K. — Der Liasschiefer und seine Bedeutung als Brennmaterial. Tübingen, 1877.
(19) Engler C. — Das Bitumen. *Chem. Zentr. Vol.* I, *p.* 1050. Leipzig 1902.
(20) Engler C. — Thèses sur les formations du pétrole. *Rev. du Pétr.*, N° 1, *pp.* 8-10. Bucarest, 1908.
(21) Engler C. et Hofer H. — Das Erdöl. Leipzig, 1919.
(22) Etallon A. — Description géologique du Haut-Jura et en particulier sur les environs de Saint-Claude. *Imp. Jacques Lechevalier*, Lyon, 1857.
(23) Ferdinand-Lop. S. — Le pétrole en France. Dunod, Paris, 1920.
(24) Finaton CH. — La Géologie du Pétrole et les indices en France. *La Vie. Tech., Ind., Agr. et Colon. Suppl. Hors série* « Le Pétrole », *pp.* 23-38. Plumon, Paris, 1924.
(25) Fournier E. — Etudes sur la tectonique du Jura. *Feuille des jeunes naturalistes, t.* XXVIII, *p.* 197, *n°* 335 ; et *n°* 336, *p.* 213. Oberthur, Rennes, 1898.
(26) Fournier E. — Études sur la tectonique du Jura franc-comtois, *B. S. G. F.*, (4), *t.* I, *pp.* 97-112. 1901.
(27) Fournier E. — Nouvelles études sur la tectonique du Jura franc-comtois. *B. S. G. F.* (4), *t.* IV, *pp.* 497-512. 1904.
(28) Fournier E. et Bresson A. — Fossiles caractéristiques des terrains, dont la connaissance est exigée au certificat de Géologie. Dodivers, Besançon, 1904.
(29) Fournier E. — Les ressources minières et industrielles du sous-sol franc-comtois. *Franche-Comté et Monts-Jura, n°* 25, 27, 29, 31. Humbert, Besançon, 1921-1922.
(30) Fournier E. — Sur la structure tectonique profonde de la zone des Avant-Monts du Jura. *B. S. G. F.* (4), *t.* XXII, *pp.* 225-233. 1922.
(31) Fournier E. — Sur la nature et la structure du substratum de la chaîne du Jura. *C. R. de la séance de l'Acad. des Sciences*, 25 sept. 1922.
(32) Fournier E. — Les Gouffres (Explorations Souterraines en Franche-Comté). Jacques et Demontrond, Besançon, 1923.
(33) Frésénius R. — Traité d'analyse chimique quantitative. Masson, Paris, 1909.
(34) Fusch et de Launay. — Traité des gites minéraux et métallifères. Baudry-Béranger, Paris, 1893 et 1913.
(35) Gasfias. — Petroleum resources of the world. Dunod, Paris, 1924.
(36) Capitaine Gérard. — Comptes rendus d'excursions géologiques, faites sous la direction de M. Fournier. *Mém. Soc. hist. nat. du Doubs, n°* 16, *mai-décembre*, 1908, *pp.* 74-111. Dodivers, Besançon, 1908.

(37) Glangeaud Ph. — Note sur les recherches de pétrole dans la Limagne. Dunod, Paris, 1923.

(38) Girardot A. — Paléontostatique jurassienne. Marion, Besançon, 1905.

(39) Girardot A. — Géologie stratigraphique de la Franche-Comté septentrionale. Marion, Besançon, 1922.

(40) Graefe. — Die Scottische Schieferteerindustrie. *Petrol*, p. 69. Berlin, 1910.

(41) Grosjean J. — Étude sur les Schistes bitumineux du Lias supérieur du département du Doubs et sur les huiles lourdes qu'ils renferment. (Thèse). Imprimerie de l'Est, Besançon, 1924.

(42) Guiselin A. — Les combustibles liquides. Dunod. Paris, 1919 et *Mém. Soc. des Ingénieurs civils de France*, p. 496. *oct.* 1918.

(43) Hardel J. — Recherche et exploitation du pétrole. Dunod, Paris, 1922.

(44) Haug E. — Traité de Géologie. Colin, Paris, 1921.

(45) Henry M. — Étude stratigraphique et paléontologique de l'Infralias dans la Franche-Comté. *Thèse.* Dodivers, Besançon, 1876.

(46) Itier. — Mémoires sur les roches asphaltiques de la chaine du Jura. *Bull. Soc. Stat. Isère.* Grenoble, 1839.

(47) Jaccard A. — Le pétrole, l'asphalte et le bitume au point de vue géologique. Félix-Alcan, Paris, 1895.

(48) Jourdy. — Sur une nouvelle classification des terrains jurassiques des Monts-Jura. *B. S. G. F., t.* XXVIII, p. 275. Paris, 1871.

(49) Lacroix L. — Minéralogie de la France. Béranger, Paris, 1910.

(50) Lamoureux L. — Une politique des combustibles liquides. Un exemple : Les schistes. *Rev. Pétr. t.* XI, *n°* 64, *p.* 5. Paris, 1924.

(51) de Lapparent. — Traité de Géologie. Masson, Paris, 1906.

(52) de Launay. — Géologie de la France, *pp.* 408-426. Colin, Paris, 1921.

(53) Laurent A. — Comptes rendus d'excursions géologiques faites sous la direction de M. Fournier. *Mém. Soc. hist. nat. du Doubs, n°* 5. *Janv.-Fév.-Mars*, 1903. Dodivers, Besançon, 1903.

(54) Lecomte-Denis M. — Le pétrole en France. Dunod, Paris, 1924.

(55) Lewkowitch. — Technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires. Dunod, Paris, 1916.

(56) Mabery C.-F. — Relations of the chemical composition of petroleum to its genesis and geological occurence. *Econ. Geol.* II, *p.* 520. New-York, 1916.

(57) Marcou J. — Recherches géologiques sur le Jura salinois. *Mém. S. G. F.* 2e *série, t.* III, *pp.* 1-151. Bertrand, Paris, 1846.

(58) Marcou J. — Les Géologues et la Géologie du Jura jusqu'en 1870. Lucien Declume, Lons-le-Saunier, 1889.

(59) Mendeleeff. — Origine du Pétrole. *Rev. Scient. XIII, p.* 103. Paris, 1898.

(60) Meulen H. — Une nouvelle méthode de dosage du soufre dans les composés organiques et dans quelques produits techniques : le pétrole, la houille, le gaz d'éclairage et le caoutchouc. *Rec. Tr. Chim. P. B., t.* XLI, *pp.* 112-121, 2, 1922. Cité dans le *B. S. G. F.*, t. XXXII, *p.* 1352. Masson, Paris, 1922.

(61) Meunier S. — Traité de Géologie. Vuibert, Paris, 1908.

(62) Moissan et Moureu. — Action de l'acétylène sur le fer, le nickel et le cobalt, réduits par l'hydrogène. *C. R. Ac. Sc. CXXII, p.* 1240. Paris, 1896.

(63) Molinari E. — Chimie générale et industrielle. Édition française. Dunod, Paris, 1920.

(64) Moreau I. — Manuel d'Ichtyologie française. Les huiles industrielles (fabrication, transformations, applications). Dunod, Paris, 1892.

(65) Mrazec L. — Les gisements de pétrole. L'industrie du pétrole en Roumanie. Bucarest, 1908 et 1910.

(66) Ogérien (frère). — Terrain tertiaire dans le Jura. Mém. *Soc. d'Em. du Jura, pp.* 91-162, 1867.

(67) Ogérien (frère). — Histoire naturelle du Jura et des départements voisins. Jacquin, Besançon, 1867.

(68) Ollivier P. — Un viscosimètre de poche. *Rev. Pétr. Vol.* VIII, *n°* 44, 1923, *loc. cit.*, chap. iv.

(69) d'Orbigny. — Paléontologie française. Masson, Paris, 1842.

(70) Passagez A. — La deshydratation du pétrole. *Rev. Pétr. Vol.* IX, *n°* 52, *p.* 10. 1923.

(71) Pétroff P. — Note sur l'appareil de Fischer pour la détermination rapide de la teneur en goudron primaire, des schistes, lignites et charbons bitumeux. *Les Matières grasses, n°* 192, *pp.* 6754-6756, 1924, *loc. cit.*

(72) Piroutet M. — Sur la succession des horizons d'*Ammonites* du Toarcien et de l'Aalémien des environs immédiats de Salins (Jura). *B. S. G. F. t.* XIX, 4e *série, p.* 15, 1919, *loc. cit.*, chap. ii.

(73) Potonié H. — Die Entstehung der Steinkohle und verwandten Bildungen einschliesslich des Petroleums. Berlin, 1910.

(74) Résal. — Statistique géologique, minéralogique et minéralurgique des Départements du Doubs et du Jura, p. 91. Besançon, Dodivers, 1864.

(75) Roberts W. et Fraser A. — Procédé simple pour doser l'eau dans le pétrole. *Chem. ind. t.* XXIX, *pp.* 197-198, 2. New-York, 1910. *loc. cit.*, chap. iv.

(76) Roché. — Compte rendu de l'excursion géologique annuelle des Étudiants des Facultés de province, faite dans le Jura, en 1910, sous la direction de M. Fournier. *Mém. Soc. Hist. nat. du Doubs. n°* 23, *p.* 5 *à* 25. Jacques-Demontrond, Besançon, 1913.

(77) Rollier L. — Esquisse tectonique du Jura. *Ann. de Géographie*, n° 64, 12e *année*, *p.* 476. Colin, Paris, 1903.

(78) Sabatier et Senderens. — Synthèse des divers pétroles. Contribution à la théorie de la formation des pétroles naturels. *C. R. Ac.-Sc. CXXXIV*, *p.* 1285. Paris, 1902.

(79) Sabatier P. — La genèse des pétroles. *La Rev. du mois, II*, *pp.* 257-268. Paris, 1906.

(80) Saint-Claire-Deville. — Manuel de Chimie gazière. Dunod, Paris, 1921.

(81) Scheithauer. — Fabrikation der Mineralöle. Braunschweig, 1895.

(82) Scheithauer. — Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung. Leipzig, 1911.

(83) Schenker (W.). — Combustibles et huiles de graissage. Dunod, Paris 1921.

(84) Simonin. — Industrie der Mineralöle in Frankreich. *Mon. scient.* Paris, 1867, p. 599 ; *London Cheminal News*, *p.* 313. 1867.

(85) Société géologique de France. — Réunion extraordinaire dans le Jura en 1885. *B. S. G. F.*, *t.* XIII, 3e *série*, p. 652.

(86) Société géologique de France. — Réunion extraordinaire dans le Jura en 1911. *B. S. G. F.*, *t.* XI, 4e *série*, *p.* 473.

(87) Spiegel. — Uber Schieferöle. *Z. angew.* ch. xxxiv, *p.* 321. Berlin, 1921.

(88) Ullmann F. — Encyklopädie der technischen Chemie, t. X, *pp.* 63-78. Berlin, 1922.

(89) Vézian A. — Considerations générales sur la Géologie du massif Jurassien ; *Mém. Soc. d'Em. du Doubs.* Besançon, 1893.

(90) Vézian A. — Le Jura Franc-Comtois. *Mém. Soc. d'Em. du Doubs.* Besançon, 1872 et 1873.

(91) White (D.). — Late theories regarding the origin of oil. *Geol. Soc. o America. B. XXVIII*, *pp.* 727-734. New-York, 1917.

(92) Zuber R. — Flisz i Nafta. Lemberg, 1918.

INTRODUCTION

Pour couvrir ses besoins en essence, pétrole et huiles combustibles, la France est, à l'heure actuelle, presque entièrement tributaire de l'étranger. Les importations annuelles de pétrole et de ses dérivés, étaient, en 1923, d'environ 1 million 300.000 tonnes et on a pu estimer, sans tenir compte des combustibles solides, que, dès maintenant, la France consomme environ 2 millions de tonnes de pétrole brut chaque année (1).

Le pétrole, avec tous les dérivés qu'il renferme, devient, en effet, l'un des principaux produits nécessaires à la vie moderne et ce siècle paraît devoir être le siècle du pétrole et du moteur à combustion interne, comme le précédent fût celui du charbon et de la machine à vapeur.

Il n'y a pas aujourd'hui un pays au monde où la question des combustibles liquides, ne soit un problème économique de haute importance. Partout, leur consommation s'est accrue avec une rapidité inquiétante et il faut bien songer que, dans un avenir plus ou moins lointain, les quantités de pétroles extraites des gisements actuellement exploités, ne suffiront plus à la consommation.

Cette situation, a amené chaque pays à rechercher, pour sa sécurité et son indépendance économique, les ressources en hydrocarbures qui pourraient exister dans son propre sol.

(1) *Revue Pétrolifère* du 2 février 1924, Ve XI, No 63, p. 12.

En France, toutes les recherches faites pour découvrir des gisements de pétrole jaillissant, n'ont donné, malheureusement, jusqu'ici, que des résultats assez peu encourageants. L'Alsace, par son retour à la France, est capable de lui fournir une production annuelle d'environ 80.000 tonnes de pétrole brut. Mais ce chiffre, bien que susceptible d'augmenter tous les ans, ne peut être considéré que comme un apport bien inférieur aux besoins.

Pauvre en combustibles solides et manquant presque totalement d'hydrocarbures liquides, il importe donc pour la France, de pousser ses efforts vers l'exploitation intensive des gisements de schistes bitumineux qui se trouvent sur son territoire et qui sont actuellement insuffisamment exploités.

Des schistes, on extrait une huile minérale qui fournit, par distillation, des produits commerciaux tels que les essences, les huiles légères, les huiles lourdes, les goudrons. Les essences paraissent utilisables et sont d'ailleurs déjà utilisées, notamment dans la région lyonnaise, à la place des essences de pétrole, pour les moteurs d'automobiles ; les huiles légères, à la place du pétrole lampant, pour les moteurs fixes à explosion, et les huiles lourdes, à la place des huiles lourdes de pétrole, dites « Gaz-Oil », pour les moteurs Diesel et Semi-Diesel. Les goudrons trouvent un emploi facile dans la fabrication des mastics asphaltiques et de divers autres produits.

Mais la variation de valeur de ces différents produits, oblige à modifier fréquemment la marche de la fabrication. Il y a vingt ans, par exemple, les huiles lourdes étaient, sur le marché, d'un écoulement très difficile et on cherchait à en diminuer la production par de nombreuses redistillations permettant d'en séparer les essences légères et

l'huile lampante. Mais, aujourd'hui, les huiles lourdes se vendent sans difficulté et, on cherche, au contraire, à augmenter la proportion des carburants, très demandés sur le marché, pour l'alimentation des moteurs à combustion interne.

Pour montrer l'importance que prend actuellement l'emploi des huiles lourdes, dans la vie économique, on ne peut mieux faire que de citer l'expérience faite en 1922, par la maison Peugeot, en vue de remplacer l'essence, dans les moteurs d'automobiles, par des huiles lourdes. Cette expérience a donné d'encourageants résultats. Une voiture automobile est allée de Paris à Bordeaux, sans consommer une goutte d'essence. Son moteur à explosion n'a employé que de l'huile lourde, pour la modique somme de 20 fr. !

Les schistes bitumineux français ont déjà fait l'objet d'une exploitation sérieuse, principalement, dans deux régions voisines du centre de la France : *le Bourbonnais* et *l'Autunois*.

L'industrie des schistes, date déjà de longues années et a précédé, de beaucoup, la découverte des pétroles américains, faite par Drake. Dès le début, elle eut une période d'assez grande prospérité, mais elle se vit sérieusement atteinte, par la suite, par la grosse concurrence qu'offrirent les pétroles d'Amérique et plus tard ceux du Caucase, en fournissant l'essence et l'huile combustible à meilleur marché. Concurrence contre laquelle elle lutte encore très péniblement.

Mais, l'intérêt national de la France, impose les plus grands efforts techniques et financiers, en vue de l'exploitation intensive et de la valorification des gisements de schistes, car l'accroissement énorme de la consommation des combustibles liquides, a attiré et retenu l'attention, même dans

les pays à grande production de pétrole, sur les roches bitumineuses susceptibles de donner naissance à une industrie importante. Dès maintenant, l'utilisation des schistes, préoccupe l'Amérique, où l'exploitation intensive des puits de pétrole, fait craindre un épuisement rapide des gisements actuellement exploitables. Les grandes revues géologiques américaines : *The United States Geological Survey* et *The Schale Review Magazine*, Washington, attirent l'attention du public sur les prodigieuses ressources de combustibles liquides qu'offrent les gisements de schistes américains (1).

C'est une question économique importante pour la France, de ne pas laisser inutilisées les ressources de même nature dont elle peut disposer. Outre les deux centres principaux d'extraction de schistes, le Bourbonnais et l'Autunois, il existe, en France, d'autres gisements moins importants, dans l'Allier, les Basses-Alpes, le Puy-de-Dôme, la Vendée, l'Ain et le Var, qui ont fait l'objet de concessions incomplétement exploitées.

D'après une statistique du Ministère des Travaux Publics, en 1913, on extrayait, en France, 221.000 tonnes de schistes, d'où étaient tirés 113.000 hect. d'huile, dont la moitié environ pour le Bourbonnais et l'Autunois ; mais MM. Guiselin, secrétaire de la Commission internationale du Pétrole et MM. Périssé, estimaient, dans un *Rapport sur les Ressources Nationales en Carburants de la France*, rapport fait pendant la guerre (2), qu'on pourrait extraire annuellement 420.000 tonnes de schistes, donnant 300.000 hectolitres d'huile brute.

D'après d'autres estimations beaucoup plus récentes,

(1) *U. S. Geological Survey. Petroleum in* 1919-1921, by G. B. Richardson. *Part. II, p.* 322-323. Washington, 1923.

(2) Publié par le Ministère de Commerce, en juillet 1917.

rien que la production du Bourbonnais et de l'Autunois, pourrait être décuplée et atteindre 1 million de tonnes de schistes, ce qui, avec la production des autres gisements, pourrait élever l'extraction annuelle de schistes à 2 millions de tonnes, donnant environ 1.300.000 hect. d'huile, en se basant sur un rendement de 60 à 70 litres d'huile brute par tonne de schistes traitée, chiffre qui est très souvent dépassé.

Les nombres ci-dessus, montrent le grand intérêt qu'il y aurait, pour la France, à développer la production de l'huile de schiste, pour arriver ainsi, par ses propres ressources, à assurer une partie de sa consommation en huiles minérales et lui permettre de diminuer ses achats à l'étranger.

La Franche-Comté compte parmi les régions possédant des gisements importants de schistes bitumineux, qui ont été autrefois l'objet de demandes de concessions et ont même été exploités.

Le gisement de schistes situé entre Lods et Mouthier est, indubitablement, un des plus riches du département du Doubs. Il fut exploité, par une société, à une époque où les moyens d'extraction étaient des plus rudimentaires et où la valeur des huiles lourdes était très inférieure.

Les schistes puissants de la commune de Morre (près de Besançon) furent également l'objet d'une demande de concession, mais l'exploitation n'a pas pu avoir lieu, faute de moyens financiers suffisants (1).

Les gisements de schistes du département du Jura, n'ont été jusqu'ici l'objet d'aucune exploitation.

(1) Grosjean J. — *Etude sur les Schistes bitumineux du Lias supérieur du Département du Doubs et sur les huiles lourdes qu'ils renferment.* Imprimerie de l'Est, Besançon, 1924.

Nous nous proposons de décrire, dans les chapitres qui suivent, le mode de formation et la constitution géologique de ces gisements, d'exposer les différentes méthodes de distillation qui pourraient être appliquées à leur exploitation et d'indiquer les essais effectués par nous au laboratoire, sur leur rendement en huiles. Ces documents pourront servir de base, le cas échéant, à des études en vue de réaliser une exploitation industrielle.

Bibliographie (1) (10) (11) (23) (24) (29) (37) (50).

CHAPITRE I

ÉTUDE GÉOLOGIQUE DES SCHISTES

Généralités. — La quantité d'hydrocarbures d'origine organique et inorganique renfermée dans la lithosphère, est considérable. Une partie de cette quantité entre dans la composition essentielle des pétroles, qui peuvent être extraits directement par sondages donnant naissance à des puits jaillissants, ou par des galeries collectrices ; une autre partie est incorporée dans des roches telles que les calcaires asphaltiques, les sables bitumineux et les schistes bitumineux ; on ne peut l'en extraire que par dissolution ou par distillation.

Beaucoup de formations géologiques présentent des couches de schistes, qui renferment des hydrocarbures, en proportions telles qu'ils ont donné lieu à des exploitations plus ou moins importantes pour l'extraction des huiles minérales et de leurs dérivés (éther, essence, huile lampante, goudron, etc.).

Pour la recherche de ces couches d'hydrocarbures, il faut procéder d'abord à une étude complète de la stratigraphie et de la tectonique de la région.

L'âge géologique, qui se détermine par les caractères paléontologiques (fossiles), ou par l'ordre de superposition, permet d'établir l'âge relatif des couches et leur synchronisme.

Les schistes bitumineux se rencontrent dans des formations d'âges géologiques divers :

Permien (Autun-Allier), *Infra-Lias* (Saint-Thiébaud, Boisset, près de Salins-Jura), *Toarcien* (Doubs, Jura, Haute-Saône, etc.), *Kiméridgien* (Ain), etc. Dans le Permien notamment, les couches présentent une puissance assez grande et ont été l'objet d'une exploitation industrielle importante. Au point de vue purement chimique, il faut distinguer les schistes bitumineux proprement dits, renfermant du bitume tout formé, qui s'en écoule naturellement, ou qu'on en extrait par la benzine, et les *pyroschistes* ou *naphtoschistes*, qui sont des schistes imprégnés d'une substance carburée, donnant, par distillation, un goudron, qui a un aspect plus ou moins analogue à celui du bitume. Mais, dans l'usage courant, ces derniers sont également désignés sous le nom de *schistes bitumineux*. Ces schistes se présentent sous la forme d'argiles marneuses feuilletées, d'un gris plus ou moins foncé allant jusqu'au noir, amorphes et dans lesquelles on rencontre souvent des petites plaquettes brillantes brunes de bitume. Des variations très grandes de composition peuvent exister entre les schistes de différentes provenances. Certains schistes renferment accessoirement des substances minérales susceptibles parfois de donner lieu à une exploitation, par exemple le cuivre, dans les schistes de Mansfeld, le cinabre dans ceux d'Idria, etc.

Géologie. — Les dérivés du carbone contenus dans les schistes bitumineux paraissent résulter de la transformation des matières organiques, aussi bien animales que végétales, ce qui les rapproche des combinaisons de carbures d'hydrogène, plutôt que des charbons minéraux, tels que la houille, le lignite, etc.

La formation des schistes du Jura remonte aux temps secondaires. Dans les mers, la microfaune et l'intéressant groupe de mollusques céphalopodes représenté par les *Ammonites*, constituaient une masse assez considérable de matière première susceptible d'être bituminisée, après fossilisation dans des formations marines. Les principales roches sédimentaires, comme les grès, les calcaires, les argiles, les marnes, ont été déposées par l'eau, au fond de bassins maritimes, d'océans, analogues aux mers actuelles, qui ont recouvert, à diverses époques, des régions devenues aujourd'hui continentales : le Jura, par exemple.

Il est évident qu'au moment de leur dépôt, ces sédiments étaient dans un état plus ou moins plastique ; leur solidification est postérieure au dépôt. La sédimentation a provoqué l'ensevelissement des animaux et des végétaux marins vivant sur le fond ou flottant dans les eaux et à leur surface, et, plus particulièrement des restes des innombrables êtres du « plankton » ; le phénomène de la sédimentation et celui de la fossilisation se sont ainsi produits simultanément. La faible perméabilité des schistes semble avoir favorisé le phénomène de la bituminisation des débris organiques d'origine animale et végétale. En effet, la formation des hydrocarbures renfermés dans les sédiments, s'explique par la décomposition de la matière organique, à l'abri de l'air. Il est admis qu'en général, la matière organique, azotée ou non, se trouvant en suspension dans l'eau ou ensevelie dans les sédiments, peut subir une décomposition, partielle au contact de l'air *(oxydation)*, ou complète à l'abri de l'air *(carbonisation)*.

Dans le cas des schistes bitumineux, il semble que la matière organique, hors du contact de l'air, mise en présence de certaines solutions telles que les solutions alcalines

et les divers corps qui les accompagnent généralement, s'est décomposée, avec formation d'hydrocarbures et départ de l'oxygène et de l'azote, soit directement, soit par la décomposition des sels alcalins et alcalino-terreux des acides gras. La transformation ultérieure des bitumes en pétrole, se ferait très lentement et à basse température.

D'après Louis Mrazec, les sédiments riches en bitume, les argiles salifères, les calcaires et les boues récifales, constituent les roches mères du pétrole ; les schistes bitumineux à poissons sont des roches mères excellentes, où la matière première, d'origine animale, est très nettement prédominante sur celle d'origine végétale. Cette constatation nous amène à examiner, dès maintenant, le problème de l'origine végétale ou animale, ou à la fois végétale et animale, dans la genèse des bitumes.

Théorie organique. — Soutenue et défendue contre l'origine minérale (Moissan, Berthelot), par Engler, Kreumer, Hunt, etc. Cette théorie admet l'origine organique, pour la plupart des hydrocarbures naturels. Engler, par distillation de l'huile de foie de morue, sous des pressions de 20 à 35 atmosphères et à des températures de 350° à 420°, a pu obtenir un produit analogue au pétrole.

Dans le cas des pétroles jaillissants, il arrive que, lorsque des couches perméables (grès et sables) sont surmontées par des couches imperméables (schistes et argiles), à structure anticlinale, les couches imperméables forment cloche et les hydrocarbures volatils viennent se condenser dans les sables et les grès.

Mais, en ce qui concerne les schistes bitumineux, la formation des hydrocarbures et leur concentration, sont contemporaines du dépôt.

a) *L'origine végétale.* — Cette théorie trouve des adeptes

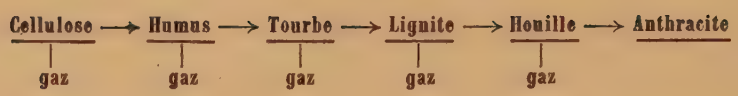
parmi un certain nombre des géologues spécialisés dans l'étude des pétroles.

La matière première du bitume serait fournie par les débris des végétaux marins vivant sur les littoraux, dans les lagunes et dans les estuaires, ainsi que par les débris de végétaux littoraux et continentaux entraînés avec les apports terrigènes. dans la mer ou dans les lagunes. Certains de ces végétaux ont même pu être entraînés au large (Ex. : Mer des Sargasses).

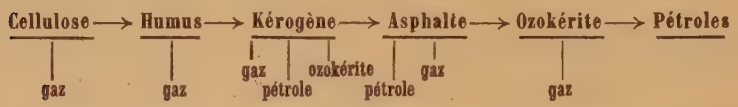
D'après Zuber, les sédiments d'un faciès particulier, dit faciès « *flysch* », sont d'une extrême importance dans la formation des bitumes. Les faciès « flysch » sont constitués essentiellement par des dépôts alternants de grès, de marnes et de schistes ; on les trouve principalement dans l'Oligocène et l'Eocène supérieur, mais ils peuvent exister aussi dans des terrains plus anciens tels que le Crétacé et l'Infracrétacé. Les faciès « flysch » renferment très fréquemment de nombreux débris de végétaux marins (Fucoïdes).

Il y aurait donc, dans cette hypothèse, une étroite relation entre la formation du bitume et l'existence des sédiments du faciès « flysch ». Ces sédiments, et particulièrement les dépôts d'estuaires, seraient d'excellentes roches mères pour les bitumes. Les débris d'origine animale n'interviendraient qu'accessoirement dans leur formation.

Zuber admet deux sortes de décompositions de la matière végétale ; en eau douce, il se produit le phénomène de *carbonisation :* la cellulose, constituant essentiel de la matière végétale, subit une série de transformations, où les produits deviendraient de plus en plus riches en carbone, avec départ des gaz.



En eau salée, c'est le phénomène de bituminisation qui se produit : la cellulose se décompose en *Kérogènes*, *Asphalte* et *Pétrole*. D'après la définition de Zuber, le nom de Kérogènes se rapporte à la matière d'origine bitumineuse qui se trouve dans les schistes.



b) *L'origine animale.* — D'après cette théorie, la matière première ensevelie dans les roches bitumineuses, serait, en majeure partie, d'origine animale. Il semble difficile de concevoir que la matière végétale du « flysch », ait pu donner, à elle seule, naissance à des roches bitumineuses. Les dépôts marins, au moment de leur dépôt, ont enseveli des débris animaux, constituant une matière première plus abondante que celle des débris végétaux.

Cette matière, en réalité, n'est pas formée par des individus de grande taille, Vertébrés ou Invertébrés, mais, plus généralement, par des amas de différents Poissons et Mollusques, et surtout par le *Plankton* qui peuplait les mers, les estuaires et les lagunes, aux différentes époques géologiques. Après l'ensevelissement, dans la vase, de ces êtres marins ou saumâtres, leur décomposition s'est effectuée à l'abri de l'air et la matière organique a d'abord perdu ses composés azotés (albuminoïdes), sous forme de composés gazeux ou solubles. L'oxygène, sous l'action des anaérobies et de l'élévation de la température, s'est libéré de ses combinaisons pour donner des produits de décomposition. Les

graisses restantes se sont lentement transformées en substances bitumineuses. Les faciès Flysch renferment, des éléments d'origine animale aussi abondants au moins que ceux d'origine végétale.

Cette décomposition se produit d'ailleurs constamment dans les estuaires, les marais salants (Bretagne, Espagne, Sardaigne), ainsi que dans les récifs coralliens, où la présence du bitume provient de la matière organique des Anthozoaires.

Nous remarquons donc que, parmi les partisans de la théorie organique, les uns attribuent à la matière première du bitume une origine presque exclusivement végétale ; les autres croient à une matière première presque exclusivement animale. Mais, en vérité, la meilleure interprétation consiste à admettre plutôt — comme H. Potonié — la double hypothèse : l'origine à la fois végétale et animale des matières bitumineuses des schistes, d'autant plus que le Plankton, qui paraît jouer un rôle prédominant, se compose à la fois d'éléments animaux (Zooplankton) et d'éléments végétaux (Phytoplankton).

D'après Kramer et Potonié, ce sont les produits de décomposition des algues marines et du Plankton, produits qu'ils désignent sous le nom de *sapropels*, qui donnent naissance aux roches bitumineuses. Les boues sapropéliennes renferment les squelettes des animaux marins et des algues (Diatomées). Ces squelettes peuvent être les uns calcaires et les autres siliceux.

Les sapropels — produits très riches en hydrocarbures — sont voisins des *anabitumes* d'Engler, composés d'éthers, d'acides libres, avec plus ou moins d'hydrocarbures.

M. E. Fournier, admet également l'intervention prépon-

dérante des organismes animaux et, dans certains cas, celle des organismes végétaux, mais, le plus souvent, celle de ces deux facteurs simultanément.

Le géologue Louis Mrazec, de Bucarest, tout en admettant la théorie organique animale, pour la genèse du bitume, remarque que l'abondance du bitume dans les roches bitumineuses, est en relations avec le faciès salifère. Les solutions salines, ainsi que les eaux de mer, qui renferment très souvent, outre le sel, de notables proportions de bromures et d'iodures, jouent un rôle important dans la formation des substances bitumineuses.

Toutes les eaux salines de la surface de la terre, même épurées préalablement des êtres vivants, possèdent une force réductrice, due aux composés organiques absorbés ou dissous par ces eaux.

Le docteur Edeleanu a réussi à séparer une partie de ces hydrocarbures, en chauffant, à une température élevée, de l'eau salée des lacs de Roumanie. Cette expérience, montre la relation étroite entre la production des hydrocarbures et la présence du sel.

Par cristallisation, le sel incorpore dans sa masse des hydrocarbures, et les colorations variées (vertes, bleues, et orangées par exemple) que présente le sel gemme, paraissent en relations avec cette fixation d'hydrocarbures. Les influences radioactives jouent aussi probablement un rôle dans ces colorations.

Les substances argileuses, en suspension dans les solutions salines, possèdent un grand pouvoir d'absorption et elles entraînent, par précipitation colloïdale, des matières organiques qui subissent le phénomène de bituminisation, que nous avons déjà signalé au cours de ce chapitre. C'est

ainsi que, d'après Mrazec, a lieu la formation de la plupart des argiles bitumineuses.

L'origine cosmique, admise par Sokoloff et *l'origine géochimique*, sont des théories qui peuvent mériter la discussion en ce qui concerne la genèse du pétrole, mais elles ne sont pas applicables à la matière bitumineuse des schistes. Cette matière, qui se trouve disséminée dans des couches présentant une homogénéité parfaite, subit, dans toute la masse, les mêmes transformations. La bituminisation est contemporaine du dépôt.

Patrin, auteur d'une *Histoire naturelle des minéraux*, publiée en 1801, suppose au bitume une origine volcanique. Les volcans rejetteraient des matières bitumineuses, qui, reçues dans les eaux de l'océan, iraient s'y mélanger avec du sable ou de la marne, pour former des dépôts plus ou moins étendus. La température constatée dans toutes les émissions volcaniques, ôte toute valeur à cette hypothèse. De plus, il existe d'importants gîtes d'hydrocarbures dans des régions où aucuns phénomènes volcaniques récents ou anciens ne se sont manifestés.

Fossilisation. — La fissilité de la plupart des schistes bitumineux, est due aux circonstances mêmes de leur dépôt, mais il peut arriver, lorsque la schistosité résulte d'efforts mécaniques ultérieurs, qu'elle se manifeste suivant des directions très différentes de la stratification ; mais ceci ne se produit que dans des zones beaucoup plus plissées encore que ne l'est le Jura. Dans la région qui nous occupe, la schistosité des marno-schistes du Toarcien est *toujours parallèle* à la stratification.

Nous avons vu précédemment que la matière première qui a donné naissance aux hydrocarbures incorporés dans les schistes et les roches bitumineuses, était formée par des

animaux et des végétaux marins, et surtout par les restes du « plankton », qui peut être tantôt marin et tantôt lagunaire. Le plankton marin a pu être tué, dans certains cas, par les sulfates, qui ont un pouvoir asphyxiant. Le plankton lagunaire a été souvent détruit par un excès de salure, qui s'est manifesté dans les lagunes à évaporation, après leur séparation plus ou moins complète de la mer, par des cordons littoraux, ou quelquefois peut-être aussi, par des ridements d'origine tectonique. Il a pu être aussi tué, dans d'autres cas, par un excès d'eau douce dans les lagunes à dessalure progressive. Dans ce dernier cas, le plankton lagunaire n'a jamais été complètement détruit : une partie s'est, par adaptation au milieu, transformée en un plankton saumâtre ou même lacustre.

Modes de fossilisation. — La vase, le sable et le calcaire qui entouraient ces animaux marins, ont formé des *moules externes* ou empreintes et, en même temps, ils ont pénétré dans les vides que les parties molles et charnues avaient laissés en se décomposant, et les cavités telles que les loges d'Ammonites; ils ont ainsi souvent constitué des *moules internes* des divers organismes.

Pour qu'un animal ou un végétal se fossilise, dans de bonnes conditions de conservation, il est nécessaire qu'il soit d'abord soustrait aux influences atmosphériques, c'est-à-dire qu'il soit entouré par la vase, qui constituera, par durcissement, la partie minérale du schiste bitumineux; il faut aussi que le dépôt protecteur offre une imperméabilité suffisante, car les conditions de la fossilisation varient suivant la plus ou moins grande perméabilité du terrain. Si la vase ne peut pénétrer jusqu'à l'intérieur des vides que les coquilles des animaux marins peuvent présenter, il y a écrasement sous le poids de la vase. C'est un cas très fréquent

dans les schistes bitumineux, surtout pour les *Ammonites*. Dans les schistes de Pimperdu (Salins) et dans ceux de Conliège, nous avons remarqué des coquilles d'*Ammonites* très aplaties, ne présentant aucune fragmentation.

La conservation des organismes enfouis dans les schistes, est d'autant meilleure que ces organismes renferment des éléments minéralisés en plus forte proportion. Ces éléments sont représentés, dans les ossements des Vertébrés et leurs dents, par du phosphate de chaux et, dans les coquilles des Invertébrés, par du carbonate de chaux à l'état de Calcite ou d'Aragonite. La présence de l'acide phosphorique et de la Calcite dans les fossiles trouvés dans les schistes de Reutlingen (Würtemberg) et dans ceux de Franche-Comté, constitue un argument sérieux en faveur de la genèse d'origine animale de ces schistes bitumineux.

Bibliographie (2) (3) (5) (7) (8) (12) (14) (19) (44) (47) (51) (59) (65) (73) (88) (91) (92).

CHAPITRE II

LES GITES DE SCHISTES DU JURA

Il faut distinguer, dans le Jura, deux régions importantes au point de vue des gîtes d'hydrocarbures : 1° Le *Jura oriental*, où les hydrocarbures se trouvent dans le Bathonien, le Kiméridgien, l'Urgonien et le Barrêmien ; le département de l'Ain, renferme les principaux gîtes d'hydrocarbures de la partie est du Jura. A Corbonod, près de Seyssel, à Anglefort et à Saint-Champ-Chatomais, près de Belley, il existe des marnes et des calcaires kiméridgiens bitumineux. 2° Le *Jura occidental*, où les hydrocarbures (comme ceux renfermés dans les schistes), sont en relations avec le Lias et le Trias. Cette région a fait l'objet des investigations de nombreux géologues, parmi lesquels il faut citer les noms de : Marcou, Résal, Vézian, Contejean, Marcel Bertrand, Fournier, Pirroutet, Merle, etc.

Les terrains Jurassiques et Triasiques sont d'une épaisseur variable. D'après Résal, dans la Basse montagne, l'épaisseur totale du Jurassique ne dépasse guère 500 m. ; tandis que, vers la Haute montagne, elle dépasse 1.000 mètres.

Pour se faire une idée de cette variation de puissance, nous donnons ci-après, en nombres ronds, les résultats des

mesures qui ont été prises aux environs de Salins et de Saint-Claude, par MARCOU et ÉTALLON :

	Salins :		*Saint-Claude :*
Lias supérieur.....	60 m.	.....	non mesuré
infér.	60 m.	.....	200 m.
Jurassique moyen ...	50 m.	.....	250 m.
sup.	160 m.	.....	500 m.
	330 m.		950 m.

Le Lias, dans le Jura, affleure surtout dans la zone du Vignoble où il est constitué, à sa partie supérieure et moyenne, par un ensemble de marnes bleuâtres et de calcaires marneux, qui sont entremêlés, vers la partie supérieure, de grès et de calcaires compacts. La partie inférieure du Lias est constituée par les calcaires à Gryphées (Sinémurien) et par des alternances de marnes bariolées et de grès (Hettangien et Rhétien). Les côtes marneuses exposées au midi sont très propres à la culture de la vigne. Certaines assises de marnes sont bitumineuses. Le Lias forme, dans la zone du Vignoble, des bandes parallèles assez importantes et constitue des affleurements plus sporadiques du côté de Gendrey, dans la zone des Plateaux occidentaux. La largeur de ces bandes, varie entre 2 et 3 kilomètres ; le Lias existe dans 96 communes, entre Saint-Amour et Salins, où il apparaît seul ou parfois accompagné du Trias.

Les bandes formant la partie est de la zone du Vignoble, se raccordent à des affleurements, qui pénètrent assez loin dans les vallées entaillées dans le premier Plateau (Vallées de Vernantois, Revigny, Baume, Mesnay, Pont-d'Héry, etc.), à une altitude moyenne de 400 m.

— Dans l'Ondulation transversale, il en existe aussi d'importants affleurements, mais, dans la Haute montagne, les affleurements de Lias sont très peu nombreux.

Les limites du Lias sont, à la partie supérieure, les calcaires plus ou moins siliceux à *Ludwigia Murchisonæ*, et, à la partie inférieure, les marnes irisées et cargneules du Keuper. Le Lias est parfois interrompu ou masqué par les alluvions, surtout dans le fond des vallées qui pénètrent dans le massif du premier Plateau. Sur les flancs de vallées, il est souvent recouvert d'éboulis. Mais, dans la zone du Vignoble, il est fréquemment à nu, ce qui permet de l'étudier facilement, comme aux environs de Salins et de Lons-le-Saunier, où il a une puissance de 120 m.; il présente, de haut en bas, la succession suivante :

Toarcien ou Lias supérieur (1^4). — Cette assise comprend des marnes gréseuses ou à rognons calcaires en bancs alternés, renfermant parfois des oolithes ferrugineuses *Aalénien*. Au-dessous, viennent les marnes toarciennes à *Trochus* (1^{4b}) et, à la base, les couches de schistes bitumineux à *Posidonomyes* (1^{4a}). Plus loin, nous indiquerons les fossiles qui caractérisent cette assise.

L'épaisseur du Toarcien, dans le Jura est, comme nous l'avons vu précédemment, de 40 à 60 mètres.

Charmouthien ou Lias moyen (1^3). — Cet étage comprend des marnes à *Plicatules*, grises et sableuses, avec les fossiles suivantes : *Amaltheus margaritatus*, Montf., *Amaltheus spinatus*, Brug., *Plicatula spinosa*, Sow., *Pachyteuthis acutus*, Mill., *Megateuthis Bruguierianus*, d'Orb. ; des marnes à nodules et calcaires marneux avec *Deroceras Davœi*, Sow., *Lytoceras fimbriatum*, Sow., *Deroceras armatum*, Blainv., *Microceras capricornu*, Scholth, *Nautilus inornatus*, d'Orb., *N. striatus*, Sow,. etc.

L'épaisseur de cette zone est de 30 mètres.

Sinémurien ou Lias inférieur (1^2). — Composé de calcaires compacts, bleus et jaunes, à *Gryphées*. Les fossiles qui caractérisent cet étage sont :

Spiriferina Walcotti, Sow., *Sp. pinguis*, Ziet., *Sp. rostrata*, Scholth., *Pentacrinus tuberculatus*, Mill., *Dentalium giganteum*, Phil., *Ophioceras raricostatum*, Ziet., *Psiloceras planorbis*, Sow., *Leda Doris*, d'Orb., etc.

L'épaisseur de cet étage, est de 15 à 20 mètres.

Hettangien (l^1) et *Rhétien* (Infralias, l_1).

L'*Hettangien* est constitué par des calcaires un peu gréseux, à *Cardinies*, difficiles à séparer des calcaires Sinémuriens. *Le Rhétien* comprend des grès dolomitiques et des cargneules, des schistes marneux et des marnes pseudo-irisées. En certains points, il renferme de nombreux fossiles, entre autre *l'Avicula contorta*, *Avicula præcursor*, des *Psiloceras* et de nombreuses dents et fragments d'os de Vertèbres *(Bone-Bed)*.

M. Fournier, a divisé le Jura Franc-Comtois, en six zones tectoniques :

Zone des Avant-Monts, zone des Plateaux Occidentaux, zone du Vignoble, zone de l'Ondulation transversale, zone des Grands Plateaux et zone de la Haute-Chaîne.

Nous ne retiendrons ici que celles où existent des affleurements toarciens importants.

1° Zones des Avant-Monts et des Plateaux Occidentaux, constituées par les premiers plissements qui s'étendent depuis le massif de la Serre jusqu'au pied des Vosges. Ces zones coupent le département du Jura suivant une direction S.-O., N.-E. Les Avant-Monts constituent le dernier contrefort de la chaîne.

Le Toarcien (l^4) présente des affleurements dans les communes suivantes :

Antorpe	Malange
*Évans	Ougney
Le Petit-Mercey	Saligney
*Romain	*Serre-les-Moulières
*Rouffange	*Montmirey-le-Château
Taxenne	Montmirey-la-Ville
*Gendrey	Frasne
Sermange	*Moissey
Auxange	Rainans

Dans cette énumération, nous n'avons pas séparé de la zone des Avant-Monts, celle des Plateaux occidentaux. qui n'est, en quelque sorte, que le flanc normal des Avant-Monts.

2° Zone de l'Ondulation transversale. — Cette zone qui, dans le Doubs, traverse les Grands Plateaux, se détache de celle du Vignoble, aux environs de Salins, et présente une direction O.-S.-O., E.-N.-E. Le Toarcien y affleure dans les communes suivantes :

*Géraise	*Saint-Thiébaud
*Saizenay	*Bracon
Cernans	*Pretin
Clucy	*Marnoz
*Salins	*Aiglepierre
*Ivrey	

3° Zone du Vignoble. — Cette zone, qui se poursuit dans le Doubs jusqu'aux environs de Montbéliard, dans une direction presque parallèle à celle des Avant-Monts, est orientée, dans le Jura, à peu près N.-S. Les failles qu'elle présente sont nombreuses ; elle est très large au

nord de Salins et est constituée par des chapelets de brachyanticlinaux à axe liasique et triasique.

Le Toarcien de cette zone est très bien développé. On le rencontre à :

Villeneuve-d'Aval
*Montigny
Montmalin
Molamboz
*Vadans
Mathenay
Villette-lès-Arbois
*Arbois
*Pupillin
Montholier
Brainans
*Buvilly
*Chamole
*Poligny
*Le Bersaillin
Le Bouchaud
Monay
Toulouse
Sellières
Mantry
Saint-Lamain
*Bréry
Barretaine
*Miéry
*Plasne
*Saint-Lothain
*Darbonnay
*Passenans
Frontenay
*Ménétru-le-Vignoble
*Voiteur
*Château-Châlon
*Arlay
*Saint-Vincent
*Ruffey
*Saint-Germain-lès-Arlay
*Plainoiseau
*Quintigny
Névy-sur-Seille
Le Pin
L'Étoile
Villeneuve-sous-Pymont
Chille
*Montmorot
Courlans
*Perrigny
Chilly-le-Vignoble
Montaigu
Courbouzon
Macornay
Moiron
*Gevingey
*Géruge
Bornay
Saint-Laurent-la-Roche
*Vincelles
Courbette
Essia

*Alièze
Rotalier
Vercia
*Beaufort
*Cuisia
*Cousance
*Gizia
Chevreaux
*Montagna-le-Reconduit
*Balanod
*Saint-Amour
*Nanc
Saint-Jean-d'Étreux

4° Zone des Grands Plateaux. — C'est une zone de plateaux régulièrement étagés, en allant de l'O. à l'E. Le premier Plateau, est le plus large et s'étend à l'E. de Conliège et de Lons-le-Saunier. Le deuxième Plateau est celui des lacs de Chalain et Chambly ; il s'étend entre la chaîne de l'Euthe et la zone de la Haute-Chaîne.

Le Toarcien se rencontre dans cette zone à :

*Moutaine-Aresche
Pont-d'Héry
Fonteny
Chilly-sur-Salins
Chaux-sur-Champagny
*Champagny
Ivory
*Mesnay
Chaussenans
*Blois
Ladoye
Granges-sur-Baume
*Baume-les-Messieurs
*Conliège
*Revigny
*Vernantois
Saint-Maur

5° Zone de la Haute-Chaine. — Cette zone comprend des plissements, assez régulièrement constitués par des alternances de chapelets de brachyanticlinaux et de chapelets de brachysynclinaux. Dans les synclinaux réguliers, affleurent l'Infracrétacé, le Crétacé et parfois la Mollasse marine helvétienne.

Le Toarcien y affleure à :

Marnésia	Cornod
Mérona	Prénovel
Viremont	Les Crozets

Il est nécessaire de faire remarquer, que les couches de schistes à *Posidonomyes*, n'affleurent pas dans toutes les communes que nous venons de citer, comprises dans les différentes zones Jurassiques (1), mais il suffirait, la plupart du temps, de faire des forages, dans celles où le Toarcien inférieur n'est pas au niveau du sol, pour les rencontrer.

Ces couches sont constituées par des marnes très schisteuses, en feuillets minces très durs, ressemblant à des feuilles de carton ou à l'ardoise. Leur couleur est noire ou grisâtre et quelquefois blanchâtre à la surface, couleur due aux efflorescences alumineuses. On trouve parfois, dans ces couches, des grains d'oxyde de fer, des grains de quartz, du mica — surtout du mica blanc — et des veines d'oxyde de fer, à la partie supérieure.

C'est assez souvent que nous avons remarqué la présence de plaquettes de bitume noir, dans la plupart des schistes (comme ceux des environs de Salins) et des lentilles de bitume, d'un noir brillant caractéristique. L'épaisseur moyenne de ces schistes est généralement de 3 à 5 mètres ; mais, à Vernantois et surtout à Conliège, ils sont en lits superposés de 15 à 20 mètres de puissance. La teneur moyenne en bitume de ces schistes, comme nous le verrons d'ailleurs dans le chapitre consacré à l'étude de leur exploitabilité, n'est pas grande dans la partie nord de la région, où elle atteint à peine 3 % ; mais, aux environs de Salins, et plus au sud, vers Lons-le-Saunier, Conliège et Revigny, la proportion est beaucoup plus forte.

(1) Les communes où affleurent les schistes sont indiquées par une astérisque (*).

Les principaux affleurements de schistes, dans le Jura, se montrent aux environs de Lons-le-Saunier, dans les vallées de Vernantois, de Revigny, de Baume-les-Messieurs, dans celles de Château-Châlon, Poligny, Arbois et dans la vallée de Salins (1).

Nous retiendrons également quelques affleurements de schistes à poissons, dans l'Infra-Lias (l^1), qui accompagne partout le Trias supérieur ; ils n'ont pas une grande épaisseur dans le département du Jura. L'Infra-Lias est souvent difficile à observer, à la partie supérieure du Trias et sous les Calcaires à *Gryphées* du Sinémurien (l^2), car il est souvent recouvert et son épaisseur est très variable. Il est assez bien développé aux environs de Salins (Saint-Thiébaud et Boisset) et affleure jusqu'à Nans-sous-Sainte-Anne, au pied du Mont-Mahoux (2).

Fossiles. — Les schistes bitumineux du Toarcien (l^{4a}), sont couverts d'empreintes de *Posidonomya Bronnii*, extrêmement nombreuses, surtout dans les environs de Lons-le-Saulnier, et d'où leur est venu le nom sous lequel ils sont désignés généralement, de Schistes à *Posidonomyes*.

Les fossiles qu'on y trouve principalement sont :

Lepidotus gigas Agass, *Belemnites acuarius* Schloth, *Belemnopsis canaliculatus* Schloth, *Coeloceras annulatum* Sow., *Coeloceras commune* Sow., *Lioceras complanatum* Brug., *Hildoceras bifrons* Brug., *Harpoceras variabile* d'Orb., *Deroceras subarmatum* Young et Birds, *Phylloce-*

(1) Nous avons établi une carte géologique du Jura, au laboratoire de Géologie et Minéralogie de M. Fournier, et nous y avons indiqué les affleurements du Toarcien, avec les principaux gisements de schistes à *Posidonomyes*.

(2) Voir carte géologique, feuille de Besançon (2e Édition).

ras Calypso d'Orb., *Phylloceras sternale* d'Orb., *Harpoceras Lythense*, Young et Birds, *Nautilus Sp.*, *Nautilus semistriatus* d'Orb., *Turritella echinata* de Buch., *Straparodus involutus* H. Coq., *Trochus Vesontlcus* Thurm., *Turbo nudus* Munst., *Astarte opalina* Quenst, *A. subtetragona* Muntz,, *A. Voltzii* Hoening, *Trigonia navis*, Lam., *Leda Delila*, d'Orb., *L. rostralis* Lam., *L. subovalis* Gold., *Arca cancellina* d'Orb., *Pinna opalina*, Gold., *Mytilus gryphoïdes* Schloth. *Inoceramus dubius* Sow., *Posidonomya Bronnii* Voltz., *P. Voltzii* Gold., *Avicula elegans* Munst., *Lima gigantea* Sow., *L. Galathea* d'Orb., *L. pectinoides* Sow.

Au-dessus, affleurent les marnes à *Trochus* (l^{4b}); avec, *Littorina duplicata* Sow., *Turbo (Eunema) capitaneus* Munst., désignées aussi, par Marcou, sous le nom des « marnes de Pimperdu ». Ce sont des marnes bleuâtres à l'intérieur, grises à l'extérieur, très effervescentes avec les acides, contenant des rognons de fer sulfuré (pyrites) et des cristaux de sulfate de chaux et de strontiane (entre Salins et Lons-le-Saunier). La puissance de cette couche est d'environ 15 mètres. Les fossiles, généralement abondants, sont bien conservés. Les principales espèces sont représentées surtout par des *Belemnites*, ainsi que par des *Cœloceras* et des *Grammoceras : Pachyteuthis abbreviatus* Mill., *Megateuthis acuarius* Schloth, *M. compressus* Blainv., *Daclyloteuthis irregularis* Scholth., *Megateuthis tripartitus* Schloth., *Cœloceras commune* Sow., *C. crassum* Young et Birds, *Hammatoceras fallax* Benecke, *Grammoceras serpentinum* Rein., *Grammoceras radians* Rein., *Grammoceras Eseri* Oppel.

Ogérien a signalé, dans l'assise du Lias supérieur du département du Jura, qui surmonte la couche des schistes

à *Posidonomyes*, la présence de cailloux roulés et de sables, au milieu de marnes sableuses subschisteuses.

Étude des principaux gites

Nous nous proposons maintenant de décrire, parmi les nombreux gisements de schistes bitumineux du Toarcien du Jura, deux points où la couche de ces schistes est plus régulière — donc plus facile à étudier — et où nous avons fait de nombreux prélèvements d'échantillons, en vue de calculer le rendement en huile et d'analyser cette huile.

Ce sont les gisements de schistes de Conliège et ceux de Salins.

Schistes bitumineux de Conliège

Situation topographique. — Au S.-E. de Lons-le-Saunier, à six kilomètres environ, les schistes à *Posidonomyes*, affleurent dans la vallée de la Vallière, près de Conliège et Revigny. Le Toarcien de cette région se raccorde avec celui de la zone du Vignoble ; il forme le flanc normal du pli le plus oriental de cette zone, en continuité avec la zone du premier Plateau. Les affleurements occupent les flancs d'une vallée d'érosion (Reculée), et suivent assez exactement les courbes de niveau. Ils peuvent être nettement observés, en plusieurs points, notamment sur la rive gauche, au-dessus du moulin de Revigny. *(Fig.* 1.*)*

C'est grâce à cette horizontalité que les couches de schistes suivent presque régulièrement les courbes de niveau, en lits superposés d'une épaisseur exploitable de 15 à 20 mètres de puissance. Ces couches sont comprises entre les marnes du Lias moyen (l^3) et celles du Lias supérieur (marnes à *Lillorines*) (l^{4b}).

FIG. 1

Carte au 1/40.000 (D'après la carte géologique au 1/80.000. *Feuille de Lons-le-Saunier.* Minutes de la 2e *édition*, par M. E. FOURNIER.)

Légende. — a^2 Alluvions modernes. — t^{3-1}, Keuper. — l^{2-1}, Infralias et Calcaires à *Gryphées.* — l^3, Lias moyen (Charmouthien). — l^{4a}, Schistes à *Posidonomyes.* — l^{4b}_2 Marnes du Toarcien. — J_{VI}, Bajocien.

Nota. — Les Eboulis n'ont pas été représentés, afin de ne pas interrompre la continuité des affleurements.

La bordure du plateau qui domine cette vallée est formée par le Bajocien (J_{IV}), à la base duquel il y a un niveau d'*Ammonites* du groupe *Harpoceras*, dans des couches à oolithes ferrugineuses, dans lequel les fossiles les plus répandus, sont :

Ludwigia Opalina Rein., *Ludwigia Murchisonæ* Sow., *Cœloceras Humphryesianum* Sow., *C. Vindoboniensis* Grieb., *Harpoceras concavum* Sow., *Harp. cornu* Buch., *Cœloceras polyschides* Waag., *Pecten ambiguus* Munst., *Pecten Dewalquei* Opp. Au-dessus, se développent les calcaires compacts ou marneux avec Entroques (débris de Crinoïdes).

Au-dessous des falaises Bajociennes, le Lias supérieur (l^4) est formé de marnes noirâtres, avec les schistes à *Posidonomyes* (l^{4a}) à la base. *(Fig. 2.)*

Les pentes du Toarcien sont assez inclinées (35° au maximum). C'est sur ces pentes que se trouvent beaucoup de cultures de la région, et surtout des vignes.

Au-dessous, le Lias moyen (l^3), est constitué par des marnes et des calcaires marneux (Calcaires à *Belemnites*, à *Amaltheus margaritatus* et *Am. spinatus*). Au-dessous de l^3, affleurent les Calcaires à Gryphées du Sinémurien (l^2). A Conliège, la vallée a été entamée par l'érosion jusqu'aux calcaires à Gryphées. Enfin, au-dessous du I^2, c'est l'Infra-Lias (l^1) et le Trias (t^{3-1}) qui font apparition, constitués par les marnes bigarrées (Marnes irisées), colorées de rouge, de violet et de bleu.

Partout, dans la vallée, la surface d'affleurement est assez considérable pour qu'on y puisse, sans avoir trop de découvert à effectuer, exploiter les schistes directement, en carrière, sur un front que l'on pourrait étendre sur plusieurs kilomètres, si cela était nécessaire.

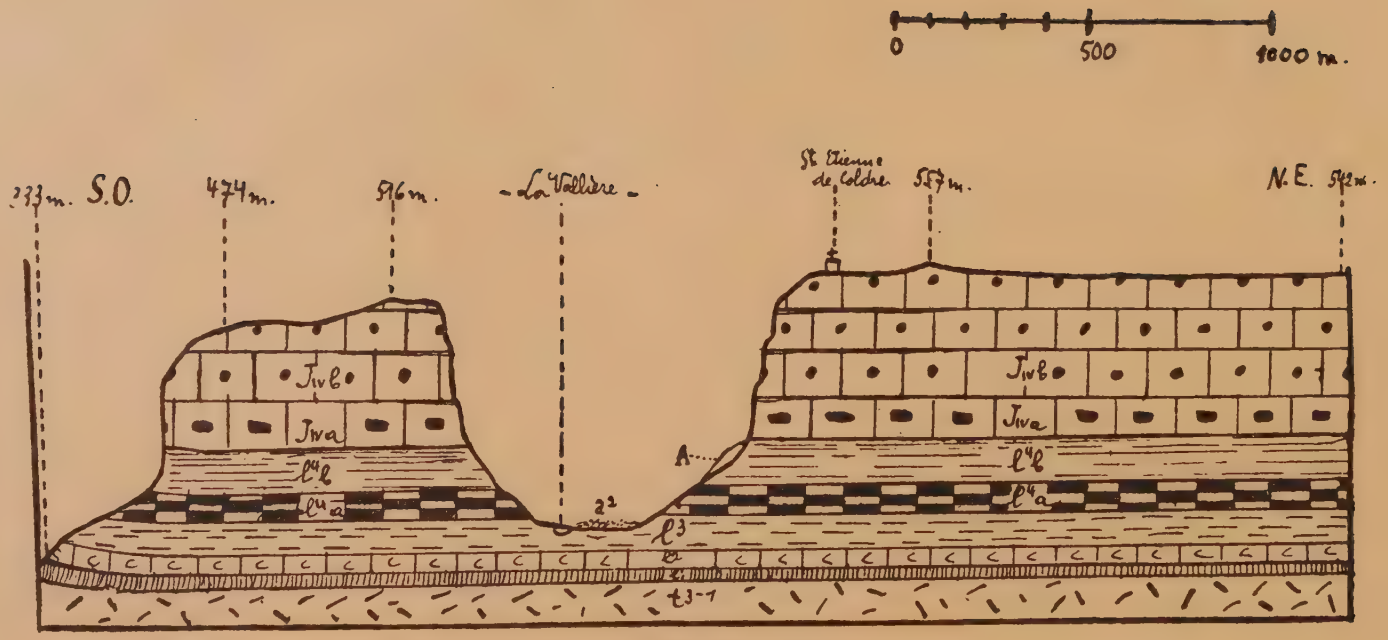


FIG. 2

Coupe schématique prise à travers la vallée de Conliège

Légende. — A éboulis. — a^2 Alluvions modernes. — t^{3-1} Trias supérieur (Keuper). — l^1_1 Infralias. — l^2 Sinémurien. — l^3 Charmouthien. — l^{4a} Schistes à *Posidonomyes*. — l^{4b} Marnes du Toarcien. — J_{IVa} Calcaires à *oolithes ferrugineuses* et à *Ludwigia Murchisonæ*. — J_{IVb} Calcaires à *Entroques* et à *Polypiers*.

Nous avons prélevé des échantillons de schistes, à l'Est de Conliège, à un kilomètre de la gare du tramway, non loin du viaduc du chemin de fer. Ces schistes sont très ardoisiers et friables. Les débris végétaux et animaux sont brisés et aplatis.

Schistes bitumineux de Salins

Dans la région de Salins, on observe l'intersection des plis du Vignoble, dont la direction est, en cet endroit, N.-S., et de ceux de la zone de l'Ondulation transversale, de direction O.-S. O.-E. N.-E.

Situation topographique. — Les schistes du Toarcien affleurent dans le vallon situé sur le flanc sud-est du Poupet, à quelque distance de la ferme du Mont-Servance et dans les marnières de Pimperdu, près de la Grange de Meurt-de-Faim à 1 km. à l'est de la gare de Salins. (*Fig.* 3.)

Au-dessus de la marnière Toarcienne de la ferme de Mont-Servance, une faille ramène les affleurements du Keuper et, au-dessus de celui-ci, commence la série liasique : l'Infralias, le Sinémurien (l^2), le Charmouthien (l^3), et le Toarcien (l^4), à la base duquel affleurent les schistes de Pimperdu (l^{4a}). En cet endroit, le Toarcien renferme de nombreux fossiles. On y trouve, en allant de bas en haut :

a) Schistes noirs à *Posidonomya Bronnii* Voltz. ; tout à fait à la base on trouve très fréquemment un *bone-bed.*

b) Marnes *à Ammonites : Grammoceras radians* Rein., *Leioceras discoïdes* Ziet, *L. subplanatum* Opp., *Hildoceras bifrons* Brug., *Hammatoceras insigne* Schul.

Belemnites : *Dactyloteuthis irregularis* Scholth., *Megateuthis tripartitus* Scholth..

c) Marnes calcarifères, riches en Gastropodes et La-

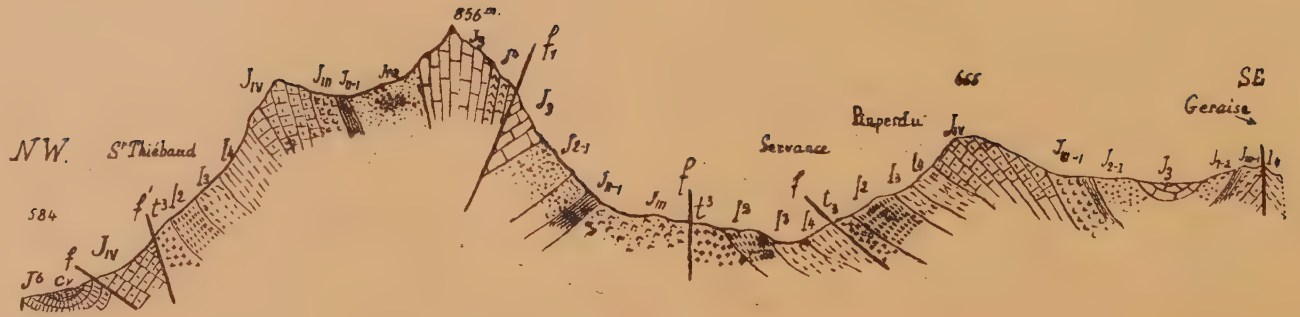


FIG. 3

Coupe du Poupet à Géraise. (Extrait du « Compte-rendu, fait par E. ROCHÉ, des excursions faites dans le Jura, en 1910 », sous la direction de M. E. FOURNIER, par les élèves des Facultés de Province).

Légende. — t^{3-1} Keuper. — l^1 Infralias — l^2 Sinémurien. — l^3 Charmouthien. — l^4 Toarcien. — J_{IV} Bajocien. — J_{III-1} Bathonien. — J^{2-1} Oxfordien et Callovien. — J^3 Rauracien. — J^4 Astartien. — J^6 Portlandien ; cv Infracrétacé (Valanginien et Hauterivien).

mellibranches : *Nucula Hammeri* Defr., *Leda rostralis* Lamk., *Littorina duplicata* Sow., *Cœloceras commune* Sow., *C. Raquienianum* d'Orb., *C. crassum* Young.

d) Grès ferrugineux supra-liasique, passage au Bajocien (J_{IV}).

M. M. Piroutet, de Salins, docteur ès-sciences, préparateur à la Faculté des Sciences d'Alger, a étudié très minutieusement, dans cette région, la série des couches comprises entre l'horizon à *Posidonomya Bronnii* et les marnes gréseuses supraliasiques. Il a signalé notamment, dans le Toarcien supérieur, de nombreuses *Ammonites*, dont plusieurs n'avaient jamais été signalées jusqu'ici dans cette région comme : *Witchella Romani* Opp., *Sphæroceras Sauzei* d'Orb., *Cœloceras Humphryesianum* Sow.

L'épaisseur des couches de schistes est d'environ 5 mètres. Nous avons fait de nombreux prélèvements de schistes dans cette région et sur la route qui va de Salins à Nans-sous-Sainte-Anne (2 kil. au nord-est de Salins). A cet endroit, la couche de schistes est nettement mise en évidence, par une coupe, au bord de la route. Les fossiles que nous avons trouvés dans nos échantillons, sont : *Hildoceras bifrons* Brug., *Posidonomya Bronnii* Voltz. pyriteuse, *Grammoceras serpentinum* Rein., *Cœloceras commune* Sow., *Leda rostralis* Lamk., etc.

Les schistes bitumineux du Toarcien de Salins, ne présentent pas d'aussi bonnes conditions d'exploitation que ceux de Conliège : cela tient à la moins grande régularité des couches, à leur moins grande épaisseur et surtout — comme nous le verrons plus loin — à la moins grande teneur en huile.

Signalons également les schistes à poissons de l'Infra-

Lias, qui affleurent, près de Salins, dans deux points principaux : Boisset et Saint-Thiébaud.

A Boisset (2 kil. au S.-E. de Salins), un torrent affluent de la Furieuse, a déterminé, par érosion, une coupe qui a mis en évidence le Keuper supérieur et l'Infra-Lias. Les schistes qu'on y trouve, sont noirs et couverts d'empreintes de poissons et d'*Avicula contorta.*

A Saint-Thiébaud (3 kil. au N.-O de Salins), l'Infra-Lias (l^1), est constitué par des alternances de marnes noires et bariolées et de grès à *Avicula contorta.*

Bibliographie. (4) (6) (22) (25) (26) (27) (28) (30) (31) (36) (38) (39) (45) (48) (51)(52)(53) (57) (66) (67) (72) (74) (76) (77) (89).

CHAPITRE III

INDUSTRIE DES SCHISTES

Extraction et Exploitation. — L'Industrie de la distillation des schistes bitumineux a débuté, en France, en 1830, à la suite des essais faits par Laurent et Reichenbach pour l'extraction de l'huile, mais ce n'est que plus tard, vers 1839 que Selligue, poursuivant ses recherches sur la distillation des schistes d'Autun, réussit à extraire des huiles brutes, l'huile d'éclairage, et à rendre son emploi pratique.

C'est surtout en Écosse que cette industrie — fondée par James Joung en 1850 — prit un grand développement industriel, grâce à l'abondance des schistes dans ce pays et à leur rendement important en huile brute.

Avant la guerre, l'exploitation des schistes bitumineux en France, s'effectuait surtout dans deux bassins : dans le bassin d'Autun (Saône-et-Loire) et celui de l'Aumance (Allier) ; mais, depuis 1914, on a cessé l'exploitation de ce dernier bassin, de sorte qu'à l'heure actuelle, il n'existe en France que deux grandes exploitations : celle du bassin d'Autun, dirigée par la Société Lyonnaise, fournissant une extraction annuelle d'environ 65.000 tonnes, et celle de Bozon, dans le Var.

Cette situation, n'a pas permis à l'industrie française de se développer dans la même mesure que l'industrie

écossaise, ni de poursuivre des essais industriels en vue de l'amélioration et du perfectionnement des méthodes de traitement.

L'industrie des schistes, comprend trois opérations essentielles :

A. — *Exploitation minière du gisement* ;

B. — *Distillation des schistes pour obtenir l'huile brute et l'eau ammoniacale* ;

C. — *Rectification de l'huile brute pour la séparation des différents dérivés commerciaux (essence, lampants, huiles lourdes, paraffine).*

A. — Exploitation minière

L'extraction des schistes ressort de la technique des mines.

En France, l'extraction se fait par puits de faible profondeur et de 4 à 6 mètres de diamètre. Dans les différentes couches de schistes sont creusées des galeries non boisées, dont la largeur ne dépasse pas 4 mètres.

En Écosse, les gisements sont exploités par des galeries inclinées, qui sont dirigées suivant deux axes rectangulaires, jusqu'aux limites de la concession.

En Amérique, où l'abondance et la richesse du minerai sont assez considérables, l'extraction se fait à ciel ouvert, au moyen de pelles mécaniques.

Pour les schistes du Jura, et particulièrement pour ceux de Conliège, où les affleurements s'étendent sur plusieurs kilomètres, des deux côtés de la vallée, l'extraction pourrait se faire directement, en carrière, ce qui présente l'avantage d'une sortie plus facile, donc plus économique, du minerai.

Quant aux terrains sur lesquels on pourraît bâtir l'usine

de distillation, on n'aura que l'embarras du choix, la vallée étant largement ouverte. Pour l'emplacement de la mine, il faut rechercher la proximité des moyens de communication : dans la vallée de Conliège, passent la route qui va de Lons-le-Saunier à Pont-de-Poitte et le tramway qui suit la route jusqu'à Conliège.

Avant d'être soumis à l'opération de la distillation, les schistes, en sortant de la mine, sont tout d'abord broyés par des concasseurs mécaniques, formés de cylindres tournant rapidement, qui les réduisent en morceaux de grosseur convenable. Un seul concasseur peut broyer jusqu'à 110 tonnes par jour.

A la sortie des concasseurs, les schistes sont prêts à être introduits dans les cornues de distillation. Le transport à la cornue se fait, ordinairement, par des wagonnets sur voie étroite, ou par des chaînes sans fin à déchargement automatique.

B. — Distillation des schistes

L'usine de distillation doit être, autant que possible, près du point d'extraction, pour éviter le transport d'un minerai qui représente 65 à 90 % de poids mort, constitué par le résidu fixe.

La distillation s'effectue dans des cornues en fonte. La quantité d'huile, de gaz et d'ammoniaque obtenue dans une distillation, varie selon la conduite de l'opération, selon la température, selon la présence ou l'absence de vapeur d'eau. La qualité de l'huile dépend, elle aussi, de ces mêmes facteurs.

Cornues. — Les premières cornues de distillation, étaient des cornues horizontales, chauffées au charbon, et des cornues cylindriques tournantes, en tôle, placées hori-

zontalement au-dessus d'un foyer. Le carbone fixe contenu dans le schiste, était perdu, aussi bien dans l'un que dans l'autre procédé.

Plus tard, ces cornues furent remplacées par des cornues verticales, qui, au point de vue financier, présentent l'avantage de réaliser un traitement meilleur et plus rapide des schistes de médiocre qualité et une obtention maxima de sulfate d'ammoniaque. La chaleur nécessaire à la distillation, était fournie presque uniquement par le schiste distillé. Mais, pour le traitement de schistes plus riches en hydrocarbures et par économie d'installation, les cornues rotatives jouissent actuellement d'une grande faveur. Elles permettent une température plus régulière et, de ce fait, fournissent un rendement plus élevé.

a) *Cornue française.* — Dans la méthode française de distillation, on emploie des cornues verticales en fonte ; cette méthode est tout-à-fait indiquée pour les schistes de faible teneur en huile. Ces cornues ont une forme parallélipipédique et sont disposées en batteries de 12 à 24, chacune dans un massif de maçonnerie. Chaque cornue, dont la contenance est de 1 m^3. 5, présente, à sa partie supérieure, deux orifices, l'un pour la charge et l'autre pour permettre la sortie des produits de distillation dans un condenseur. A la partie inférieure, il y a un troisième orifice destiné au déchargement des schistes distillés. Les cornues sont indépendantes les unes des autres, ont chacune leur foyer, leur condenseur et leur bac de réception d'huile.

La conduite de l'opération est simple et la distillation s'effectue d'une façon continue : le schiste frais tombe dans la cornue, qui a encore conservé une température élevée après l'opération précédente et commence à distiller aussitôt. La distillation du schiste n'est pas poussée

jusqu'à expulsion de toute matière carburée, car les morceaux de schistes tombant, après opération, dans le foyer, pour entretenir le chauffage de la cornue, doivent contenir encore un peu de matière bitumineuse et du coke provenant de la décomposition, par la chaleur, des carbures lourds. (Les schistes distillés contiennent encore 8 % environ de carbone.)

Pendant la distillation, il se dégage d'abord des vapeurs ammoniacales, pendant trois quarts d'heures ; ces vapeurs vont se condenser dans le serpentin, placé dans un réfrigérant à eau et se rassemblent dans un récepteur. Puis le filet commence à se charger de plus en plus d'huile et, au bout de douze heures, le filet est entièrement huileux. Après l'écoulement de l'huile, qui dure pendant huit à dix heures, il réapparaît de la vapeur d'eau, qui indique la fin de l'opération.

La distillation dure vingt-quatre heures.

L'avantage de la cornue française consiste surtout dans l'économie que l'on réalise pour le chauffage, puisque le schiste lui-même entretient le foyer ; mais la chaleur n'est pas suffisante pour épuiser les matières volatiles du schiste. La température atteint à peine 350° à l'intérieur de la cornue.

Le rendement par tonne est d'environ les 4/5 de la matière hydrocarburée du schiste ; on obtient des eaux ammoniacales, en très petite quantité et de richesse trop faible pour être traitées, et 50 à 70 m³. de gaz combustible.

b) *Cornue écossaise.* — La cornue écossaise, est le type de cornue imaginé par Young et Beilby d'Edimbourg, en usage courant, autant en Écosse qu'en France. Elle permet d'extraire des schistes le maximum de rendement en produits utilisables, par l'intervention de la vapeur d'eau. La température à laquelle sont portés les schistes

à distiller, a pour effet de faciliter le départ des produits lourds et ammoniacaux et de donner lieu à une décomposition chimique qui augmente la quantité de gaz utilisable pour le chauffage de la cornue.

La cornue écossaise a subi de nombreux perfectionnements et, actuellement, les cornues les plus employées sont : la cornue type *Henderson*, appliquée à Buxburn, vers 1895, et la cornue type *Bryson*, plus moderne que l'autre, appliquée à Pumpherston. A Autun, on fait usage de ce dernier type de cornue.

La cornue type *Bryson* (1) est constituée par un corps tronconique, composé d'une partie en fonte, de 3 m. 80 de hauteur, de forme légèrement conique, qui se continue, à la partie inférieure, par une autre partie en briques réfractaires, de 5 m. 20 de hauteur.

Le haut de la cornue a un diamètre de 60 cm., et s'évase vers le bas pour atteindre le diamètre de 0 m. 90. Elle débouche, à la partie supérieure, dans un caisson en fonte (trémie d'approvisionnement) en forme d'entonnoir, avec lequel elle se raccorde par un joint étanche. Cette trémie renferme la quantité de schistes concassés nécessaire pour alimenter la cornue pendant vingt-quatre heures. A la partie inférieure, sont disposées des lames à charnières, divisées en deux parties et qui peuvent s'ouvrir par l'intermédiaire d'un levier permettant la descente graduelle et continue du schiste épuisé.

Les schistes frais qui se trouvent dans la trémie, sont introduits dans la section en fonte, où ils se réchauffent progressivement, au fur et à mesure de leur descente, pour

(1) Voir schéma dans traité de « Chimie générale et industrielle » par Dr. Ettore Molinari, t. IV, p. 162. — Édition française, 1923.

atteindre la température d'environ 500°. Au cours de leur passage dans cette section, où ils séjournent pendant dix heures, les schistes perdent toute l'huile qu'ils contiennent et 50 à 60 % environ de leur ammoniaque, sous l'influence de la chaleur et de la vapeur d'eau injectée à la base de la cornue. La température s'élève ensuite, pour dépasser à peine 900°, au bas de la section en briques où les schistes séjournent pendant 20 heures. Cette partie de la cornue fonctionne à la manière d'un gazogène ; le carbone libre contenu dans le schiste, qui, à cette température, est rouge, décompose la vapeur d'eau injectée et forme du gaz à l'eau, riche en gaz combustibles (CO, H et un peu de CO^2). Ce carbone résiduel est ainsi utilisé, en même temps qu'on met en liberté le reste de l'ammoniaque. A la fin de l'opération, il reste, au fond de la cornue, un mélange de matière minérale argileuse, avec un peu de carbone fixe (1 à 2 % de C), qui est vidé, sous l'action du levier, dans la trémie de défournement.

Les produits de la distillation, — vapeurs d'huile, vapeurs ammoniacales, et gaz — montent à la partie supérieure de la cornue, au moyen d'un aspirateur et de la vapeur d'eau, qui facilitent leur ascension, et se dirigent vers le condenseur. Les gaz permanents, sous l'influence de l'aspirateur, sont lancés ensuite dans deux tours à coke. La première tour est arrosée d'eau, et les gaz y abandonnent les dernières traces de vapeurs ammoniacales ; la deuxième tour, arrosée d'huile lourde, absorbe les essences volatiles, qui sont récupérées ensuite, en soumettant l'huile de lavage à un courant de vapeur d'eau, dans une colonne distillatoire. Les gaz sortant de cette dernière tour, sont considérés comme étant exempts de toute trace de produits utilisables, et sont dirigés à la partie inférieure de

la section en briques, où ils brûlent, en se mélangeant au gaz à l'eau provenant de la décomposition, par le carbone fixe du schiste, de l'eau injectée dans l'appareil.

La cornue écossaise a une capacité de 3 m³ environ, et peut traiter 2 à 3 tonnes de schistes par vingt-quatre heures. Généralement, une batterie de Joung et Beilby est formée d'un groupe de quatre cornues, chauffées par un gazogène indépendant, alimenté à la houille.

La particularité du four écossais, est le mode de chauffage de la cornue. En effet, c'est par une double action de chauffage, qu'on provoque la distillation de l'huile contenue dans le schiste : d'une part le chauffage par voie externe, résultant de la combustion des gaz de la distillation et, d'autre part, le chauffage provoqué par la vapeur d'eau injectée à la base de la cornue, où elle se surchauffe, en absorbant une partie de la chaleur des résidus de carbonisation. Les schistes, demeurant 30 heures dans le four, sont soumis ainsi à des températures croissantes, pour atteindre, à la base, un maximum de 1.100° environ.

Berthelot distingue trois zones de température dans les différentes parties du four :

a) *Zone de séchage*, constituée par la trémie d'approvisionnement, où les schistes perdent l'eau de carrière, à une température qui atteint une centaine de degrés ;

b) *Zone de carbonisation à basse température*, constituée par la section en fonte, où les schistes laissent dégager les hydrocarbures qui doivent donner l'huile, par condensation à une température de 450° environ. Cette température doit être toujours maintenue, car un chauffage insuffisant, peut faire baisser le rendement en huile et, par contre, une température trop élevée, peut détériorer et même faire affaisser la cornue.

c) *Zone de carbonisation à haute température.* — Dans la section en briques, le résidu de la carbonisation à basse température, abandonne, sous forme d'ammoniaque, l'azote qu'il contient. Le rendement en ammoniaque croît avec température, car, vers 650°, la vapeur d'eau injectée à la base, est décomposée, par le carbone fixe du schiste, pour donner la réaction suivante :

$$2\,H^2O + C = CO^2 + 2\,H^2$$

L'hydrogène réagit sur l'azote, pour donner NH^3.

Vers 850°, une deuxième réaction se produit :

$$H^2O + C = CO + H^2$$

qui n'est complète que vers 1.125°, température non réalisée dans le four écossais.

Discussion. — La conduite de la distillation dans un four écossais, est beaucoup plus délicate que dans la cornue française, où l'opération consiste en un déchargement des schistes épuisés, à une température ne dépassant pas 350°, et au chargement des schistes frais.

Traité dans la cornue française, un schiste donnera à la distillation, par mètre cube, les résultats suivants :

Huile brute	40 à 70 litres
Eau ammoniacale....	30 à 65 litres,

fournissant 5 à 6 kg. de sulfate d'ammoniaque.

Gaz permanents	25 à 30 m^3
Paraffine	traces.

Le même schiste traité dans le four écossais, produira :

Huile brute	100 à 125 litres
Eau ammoniacale ..	70 à 150 litres,

fournissant 10 à 11 kg. de sulfate d'ammoniaque.

Paraffine	10 kg.

On peut conclure, qu'une distillation progressive, à haute température, comme dans le cas du four écossais, augmente notablement le rendement en huile brute, et surtout en ammoniaque, par la présence de la vapeur d'eau. Il y a également une certaine amélioration dans la qualité de l'huile, qui est moins odorante, et aussi dans la teneur en paraffine, qui devient plus grande.

Mais, à côté de ces avantages, qui ne sont réels que pour l'exploitation de certains bancs de schistes, riches en hydrocarbures, la cornue écossaise présente des inconvénients appréciables. On lui reproche sa complication, la difficulté de sa conduite, le faible tonnage passé par jour et la dépense considérable de vapeur qu'elle exige. La production du sulfate d'ammoniaque, occasionne, dans le four écossais, d'importants éléments de dépense, qui n'existent pas dans la cornue française. La quantité de vapeur d'eau injectée à la base de la cornue, est de 380 litres environ par tonne de schiste et, de plus, la distillation des eaux ammoniacales en demande de 150 à 200 kg. environ.

Pour le chauffage de la cornue, il faut recourir généralement au gazogène alimenté à la houille, lorsque, comme c'est le cas pour les schistes pauvres, les gaz non condensables sont insuffisants. D'autre part, le rendement thermique de l'appareil est forcément assez médiocre, puisque la cornue est chauffée par l'extérieur et que les échanges de chaleur se font avec un mauvais rendement dans la section en briques.

La cornue française offre cet avantage considérable sur la cornue écossaise, de laisser disponible un excédent de gaz amplement suffisant pour toutes les opérations accessoires de l'atelier de distillation. En outre, les frais d'établissement, sont bien plus réduits, les frais de main-

d'œuvre également moindres, surtout pour les installations de petite et moyenne importance.

Carbonisation a basse température. — Nous allons décrire maintenant quelques types de fours, basés sur le principe de la carbonisation à basse température, avec ou sans intervention de la vapeur d'eau.

Dans le four écossais, nous avons vu que la température élevée à laquelle sont soumis les schistes, a pour effet l'augmentation du rendement en sulfate d'ammoniaque, qui, avant la guerre, était un produit essentiel pour la vitalité de l'industrie des schistes bitumineux français. En effet, cette industrie, qui n'était pas très développée, à cause du matériel considérable que nécessitait le traitement des produits de distillation, ne pouvait vivre que grâce à la production simultanée du sulfate d'ammoniaque (dont elle produisait de 8 à 14 kg. à la tonne) et de la paraffine, provenant du raffinage des huiles. Mais, depuis la guerre, la perspective des cours commerciaux est plus favorable aux huiles de pétrole qui, à cause de leurs multiples applications et par suite de la perspective du prochain épuisement des puits de pétrole américains, ont tendance à se raréfier sur le marché, qu'au sulfate d'ammoniaque, dont la production croît rapidement, surtout depuis la préparation synthétique de l'ammoniaque, par le procédé Claude et divers autres.

La carbonisation progressive à basse température, de 400 à 500°, serait donc une opération tout à fait indiquée, pour accroître notablement le rendement et la qualité des huiles contenues dans les schistes. Elle est applicable aux schistes français qui, indubitablement, ne peuvent donner un rendement comparable à celui des schistes anglais

dont l'aspect dénote, à lui seul, une bien plus grande richesse en matières bitumineuses.

La Société des Établissements Simon-Corvès, emploie des fours rotatifs pour l'exploitation des gisements schisteux *de Bozon* (Var), dont la richesse en huile est particulièrement importante. Ces fours sont essentiellement constitués par de longs cylindres en tôle de 8 m. de longueur et de 0 m. 80 de diamètre, qui sont animés d'un mouvement lent de rotation sur galets (1 tour en 2 minutes et demi). A l'intérieur des cylindres, des arbres à palettes facilitent, par leur mouvement, le déplacement des schistes, assurant une répartition uniforme de la chaleur dans la masse.

La quantité de schistes introduite dans un four, est de 600 kg. environ, et la carbonisation s'effectue à une température de 400 à 500°. Le schiste se déplace lentement d'un bout à l'autre du cylindre et, par une sortie spéciale, on extrait régulièrement les schistes carbonisés. On effectue, à l'intérieur du cylindre, un légère aspiration des gaz et vapeurs vers les condenseurs.

Ces fours peuvent traiter chacun 5 à 6 tonnes de minerai par 24 heures, c'est-à-dire environ trois fois plus qu'un four écossais. L'installation d'un four rotatif est plus économique que celle d'un four écossais (1).

Four tournant, système Fischer. — C'est le four par excellence permettant de réaliser pratiquement la carbonisation à basse température. Ce four se compose d'un cylindre horizontal, d'une longueur de 20 m. et de 2 m.

(1) L'installation d'un four écossais pour le traitement annuel de 100.000 tonnes de schistes, reviendrait d'après M. Guiselin, à 1.250.000 fr., sans ajouter aussi les frais d'entretien, de combustibles et de main-d'œuvre, plus élevées que pour le four rotatif.

L'installation d'un four rotatif reviendrait à 30.000 fr.

de diamètre, tournant à la vitesse d'un tour et demi par minute. Il est chauffé sur les 2/3 de sa surface latérale. On peut traiter dans ce four jusqu'à 80 tonnes de schistes par 24 heures. Le cylindre est chargé de schistes en petits menus, à raison de près de 20 % de son volume. Le mouvement de rotation du cylindre et la charge incomplète en schiste, constituent deux caractéristiques essentielles de ce procédé pour la carbonisation à basse température. En effet, par le mouvement de rotation, les fragments se déplacent régulièrement sur la surface chaude du cylindre, évitant ainsi une distillation partielle de la masse des schistes.

La durée de la carbonisation est de 14 à 15 heures.

Ce four présente un inconvénient, résidant dans la faible puissance du rendement. Par suite du long séjour des schistes dans le four, il se produit des phénomènes de pyrogénation des huiles, c'est-à-dire leur transformation en produits plus denses. Ceci ne se produirait pas, si la matière séjournait seulement une heure dans le four et si elle était malaxée énergiquement, ce qui compliquerait la construction de ce four. Un autre inconvénient de ce four, est le prix élevé de sa construction qui demande un poids de métal assez considérable.

Four horizontal, système Salerni. — Ce four semble présenter de grands avantages sur le four Fischer, par sa construction et son fonctionnement, qui sont conformes aux principes essentiels de la carbonisation à basse température. La surface de chauffage est beaucoup plus grande que pour le four Fischer, ce qui réduit la durée de la carbonisation. Les schistes introduits dans les cornues Salerni, sont, auparavant, broyés en menus fragments de 30 mm. de diamètre, en vue de faciliter la con-

ductibilité thermique. Un malaxeur intérieur, tournant à une vitesse relativement accélérée (20 tours par minute), détermine le chauffage uniforme et rapide de la matière et ouvre dans la masse un passage aux gaz et aux vapeurs d'huiles, qui sont dirigées vers les appareils de condensation. On évite ainsi leur séjour trop prolongé dans le four, qui pourrait provoquer leur pyrogénation et même leur destruction.

La durée d'une distillation complète ne dépasse pas une heure. Mais, si le mouvement du malaxeur est moins rapide, la distillation est plus lente et les huiles récupérées plus denses.

Le rendement en huile du four Salerni, est meilleur que celui du four écossais. Telle tonne de schistes français, donne par exemple :

	Four écossais :	*Four Salerni :*
Huile brute	75 kg.	120 kg.
Sulfate d'ammoniaque..	8 kg.	6 kg.

Le four Salerni, dont l'installation est moins coûteuse que celle du four Fischer, semble réunir tous les avantages pour la carbonisation des schistes bitumineux, à condition que leur richesse en huile ne soit pas inférieure à 10 %.

Mentionnons aussi, un nouveau type de four, imaginé et appliqué par un ingénieur anglais, M. Crozier, pour l'exploitation industrielle d'un gisement important de Birmanie (1).

Ce nouveau type, paraît donner des résultats très notablement supérieurs à ceux du four écossais. Les essais ont été faits jusqu'ici sur un modèle à échelle réduite,

(1) Voir la *Technique Moderne*, t. XVI, N° 4, p. 119, Février 1924.

mais il semble que l'application sur des appareils de dimensions industrielles, puisse être couronnée de succès.

La cornue système Crozier, est verticale et formée par l'assemblage d'un certain nombre de sections en fonte. Elle est entourée d'un massif en brique présentant un certain nombre de carneaux pour la circulation des gaz du foyer. En outre, chaque section est traversée par une conduite diagonale tubulaire où circulent également les gaz chauds de sorte que la chaleur pénètre au centre de la masse de schiste qui remplit l'appareil. Ceci améliore grandement le rendement thermique. A la base de chaque section, une conduite annulaire permet d'injecter de la vapeur d'eau, qui a pour but d'empêcher le mélange des vapeurs formées dans les sections adjacentes.

L'appareil a été conçu en vue de permettre un premier fractionnement de l'huile au cours de la distillation. Le travail sera entièrement automatique, ce qui réduira très notablement les frais de traitement, donc le prix de revient de l'huile. Ce genre de cornue a été étudié pour récupérer, outre l'huile, environ 60 % d'ammoniaque et procurera, en outre, une économie d'environ 30 % sur les frais de raffinage.

Ces résultats peuvent amener une transformation complète des conditions économiques de l'industrie des huiles de schistes.

C. — Rectification de l'huile brute

L'huile de schiste n'est généralement pas employée à l'état brut. L'huile sortant des cornues, après une élimination indispensable de l'eau qu'elle renferme, est soumise à la distillation, qui a pour but le fractionnement en diffé-

rents produits commerciaux, qui sont, en particulier, les essences, les pétroles lampants, les huiles lourdes et la paraffine.

Deshydratation. — Pour éliminer l'eau et les poussières qui se trouvent dans l'huile sous forme d'émulsion savonneuse, on procède à une décantation préalable. La présence de l'eau dans l'huile occasionnerait une distillation tumultueuse, difficile à régler, et les sels qu'elle contient, pourraient donner lieu à un entartrage rapide des chaudières. L'eau que peut encore contenir l'huile brute, après décantation, est éliminée, au début de la distillation fractionnée, par un chauffage progressif jusqu'à une température légèrement supérieure à 100° ; les vapeurs d'essence qui s'échappent à cette température, après condensation, se séparent de l'eau par décantation.

D'autres procédés ont été réalisés, pour l'élimination de l'eau contenue dans l'huile brute, mais sont peu employés dans la pratique. Signalons le *procédé Legrand*, qui consiste à additionner l'huile brute, d'un sel soluble dans l'eau ($SO^4 Na^2$, $CaCl^2$, etc.) afin d'obtenir une dissolution de densité élevée, facile à séparer de l'huile, par décantation.

Citons aussi le *procédé Poetsch :* congélation de l'huile au moyen d'un mélange réfrigérant.

Mais une méthode moderne et efficace pour la déshydratation de l'huile minérale, qui est basée sur des principes de physico-chimie et qui s'impose de plus en plus en Amérique, est le traitement électrique. L'huile hydratée, préalablement chauffée à une température de 60 à 70°, est parcourue par un courant électrique, établi entre deux électrodes en formes de plaques. Les particules d'eau perdant leur charge électrique, se groupent en chaînes continues

en reliant les deux électrodes et sont volatilisées par le passage du courant (1).

Raffinage. — Avant de décrire les différents procédés de raffinage, nous croyons utile d'indiquer, tout d'abord, le principe fondamental sur lequel repose la distillation d'un mélange aussi complexe que celui réalisé dans le cas de l'huile de schiste, et d'étudier les phénomènes physiques ou chimiques mis en jeu au cours de cette opération.

Considérons d'abord, pour plus de facilité, un mélange de deux liquides A et B, qui entrent en ébullition à des températures différentes, mais assez voisines, par exemple à 80°, pour le liquide A, et à 100°, pour le liquide B. Si l'on chauffe ce mélange dans un ballon, vers 80°, le liquide A distille seul, ce qui permet, théoriquement, de procéder à une séparation parfaite de ce liquide. Mais, pratiquement les choses ne se passent pas exactement de cette façon. Le liquide A, en effet, passe à la distillation à 80°, mais, dès cette température, il commence à se produire une évaporation du liquide B. Si la distillation se fait un peu vive, les particules du liquide A, peuvent aussi être entraînées par les vapeurs, de sorte qu'après distillation, le liquide A contiendra des traces du liquide B. Donc, en réalité, il est impossible, par ce procédé, d'arriver à une séparation parfaite des liquides A et B, surtout si ces deux liquides ont des températures d'ébullition très voisines.

Pour l'huile brute de schiste, qui est un mélange très complexe de liquides dont les densités et les températures d'ébullition sont très voisines, le produit de la distillation sera un mélange dont la composition correspondra à celle

(1) Quelques types d'appareils récents se rapportant à cette méthode de désyhdratation, sont décrits d'une façon détaillée dans la *Revue Pétrolifère* du 17 novembre 1923, XV^e^, IX, N° 52, p. 10. Albert Passagez.

du liquide bouillant à la plus basse température, avec des traces plus ou moins importantes des autres liquides, suivant que leur température d'ébullition s'écarte plus ou moins de celle du liquide distillé.

Donc, l'huile brute soumise à la distillation, produit, par sa vaporisation, des phénomènes d'évaporation et d'entraînement qui empêchent l'obtention de produits nettement fractionnés et immédiatement vendables. On améliore la qualité du liquide distillé, en le soumettant à une rectification, par une deuxième distillation, opérée à sa température d'ébullition, qui permet de séparer les portions dont les densités sont très voisines. L'huile employée à l'éclairage provient d'un nouveau fractionnement des portions de densité 0,830 et 0,895. Sa densité est de 0,810 à 0,865 et elle est utilisée pour l'éclairage des phares.

Procédé français de raffinage. — Le procédé français de raffinage est différent de celui employé en Écosse, étant donné que les huiles de schistes français contiennent une très minime quantité de paraffine, insuffisante pour donner lieu à une fabrication de ce produit, mais suffisante cependant pour causer une gêne dans le raffinage proprement dit de l'huile lampante. Les huiles écossaises, par contre, offrent une teneur importante en paraffine (environ 4 fois plus), ce qui permet une extraction rémunératrice de ce produit.

Le fractionnement de l'huile brute, donne une série d'essences, d'huiles et de goudrons, dont les propriétés sont celles des produits correspondants retirés du pétrole, soient :

Essence,	d = 0.75,	passant entre	90°–150°
Huiles légères,	d = 0.82	—	150°–250°
Huiles lourdes,	d = 0.88 à 0.92	—	250°–320°
Goudron,	d = 1.06 à 1.10		

La méthode de raffinage employée à Saint-Léger, près d'Autun, par la Société Lyonnaise, qui raffine environ 60.000 l. d'huile brute par an, consiste à distiller l'huile brute dans des chaudières cylindriques horizontales en acier, chauffées à feu nu, et protégées contre l'action directe des flammes, par une voûte en maçonnerie. Les vapeurs dégagées des chaudières, s'échappent par un col de cygne, se rendent dans un réfrigérant en plomb et les produits condensés, sont recueillis dans un bac, communiquant, par une conduite, avec les différents réservoirs des produits de première distillation. Les vapeurs et les gaz permanents qui ont échappé à la condensation, sont recueillis dans un gazomètre et peuvent servir à l'éclairage de l'usine ou au chauffage de la chaudière.

Pour un hectolitre d'huile brute, les installations françaises produisent actuellement :

6 à 10 litres	essence
18 à 25 litres	huiles lègères
25 litres	huiles lourdes

La proportion des goudrons retirés des huiles brutes, atteint environ 30 % et le reste correspond à des pertes.

Mais, dans certaines industries, le rendement en huiles légères est notablement augmenté, en soumettant les produits les plus lourds de la distillation, à l'opération du « craking ». Ce procédé consiste à traiter ces huiles lourdes — qui ne doivent plus servir à la production d'huiles de graissage — à haute température (500 à 600°) et sous pression (de 4 à 5 atmosphères), de façon à dissocier les hydrocarbures, dont ces huiles sont constituées et à les transformer en corps dont les molécules sont plus simples et moins

riches en carbone. On arrive ainsi, par ce procédé, à retirer d'un hectolitre d'huile brute (1) :

45 à 50 litres d'essence,
et 15 à 20 litres d'huile lampante et combustible.

En outre, il y a comme sous-produit, une quantité notable de sulfate d'ammoniaque, d'une valeur commerciale non négligeable.

Procédé écossais de raffinage. — En Écosse, le procédé employé pour le raffinage de l'huile brute est différent du procédé français. La distillation se fait généralement par l'emploi d'un chauffage combiné des chaudières à feu nu et d'injection de vapeur d'eau surchauffée. La température de l'eau injectée est convenablement réglée : trop froide, cette vapeur, introduite dans l'huile bouillante, pourrait abaisser la température et ralentirait la distillation ; trop chaude, elle pourrait décomposer les huiles. Pour éviter ces inconvénients, la vapeur d'eau est surchauffée à une température à peu près égale ou légèrement supérieure à celle de la distillation des huiles.

Les huiles écossaises fournissent de la paraffine.

Les chaudières écossaises sont verticales, d'une capacité de 10.000 litres ; le fond des chaudières est en acier et en forme de calotte hémisphérique, chauffé directement par un foyer. L'injection de la vapeur d'eau surchauffée est faite dans l'huile, à la partie inférieure de la chaudière. Le résidu de la distillation est un goudron noir et visqueux ; il renferme des bases pyridiques, des phénols et des produits sulfurés. Il est presque exclusivement utilisé dans l'industrie de l'asphalte, dans l'épuration du bitume de la Trinité,

(1) La Nature, N° 2454, p. 284, 1921 : *Huiles et essences de schistes*, Maison P.

dont on additionne le calcaire asphaltique pour le transformer en mastic (1).

Raffinage chimique. — Les divers produits obtenus par la distillation de l'huile brute, ne sont généralement pas employés tels quels. Ils contiennent des corps nuisibles, susceptibles d'en amoindrir la qualité, tels des composés sulfurés, et des matières de nature asphaltique ou résineuse. Une purification est nécessaire ; elle est réalisée par l'emploi d'un agent oxydant suffisamment énergique pour débarrasser les dérivés de l'huile brute, de ces produits gênants.

Le traitement oxydant de l'huile brute de schiste, se fait par SO^4H^2 à divers degrés de concentration, ordinairement à 66° Bé, l'excès d'acide est ensuite neutralisé par NaOH. L'opération s'effectue à une température aussi basse que possible, dans une batteuse cylindrique, avec un agitateur mécanique. L'acide est versé très lentement, pour éviter un échauffement de la masse. Son action se traduit par une dissolution des hydrocarbures les moins saturés et des bases pyridiques. On doit éviter, avec soin, toute élévation sensible de la température, au cours de l'opération.

Par additions répétées de SO^4H^2, et en employant finalement 2 volumes d'acide à 66°, pour un volume d'huile, on arriverait à dissoudre toutes les oléfines (C^nH^{2n}) — un des principaux constituants des huiles de schiste — et à ne laisser que les hydrocarbures saturés. L'huile est ensuite lavée dans une autre batteuse inférieure, avec de l'eau injectée sous forte pression. L'eau de lavage est décantée, renouvelée, décantée de nouveau, après quoi, on injecte une

(1) L'Ile de la Trinité est, un des plus grands producteurs d'asphalte du monde entier.

solution de soude caustique à 33° Bé, pour neutraliser SO^4H^2 resté dans l'huile et aussi pour dissoudre les corps à fonction phénolique.

Pour le raffinage des essences, on ne traite pas avec plus de 1,50 % en volume d'acide à 66° Bé, car, autrement, il se forme des éthers sulfuriques incolores et solubles dans les essences, qui sont nuisibles, par leur décomposition à 120°, en dégageant SO^2 et donnant un dépôt de charbon.

Ce procédé étant très coûteux, l'acide n'étant jamais entièrement récupéré, on a proposé l'emploi d'autres corps oxydants, capables de détruire les composés sulfurés, par exemple, le permanganate de potassium, les hypochlorites, etc. Aux États-Unis, la Compagnie de pétrole *The Barrel Cy* élimine les impuretés, en les oxydant par le passage des vapeurs d'hydrocarbures sur un catalyseur (oxyde de Vanadium ou de Molybdène) à 250-550° (Brevet du 12 juin 1921) (1).

Le chimiste roumain, Dr L. Edeleanu, a conçu un procédé chimique de traitement de l'huile minérale, en remplaçant SO^4H^2 par l'acide sulfureux (SO^2) liquéfié (2). Ce procédé, employé dans beaucoup de raffineries en Roumanie, ainsi qu'à Rouen, par la Société Industrielle des pétroles, consiste à traiter l'huile par SO^2 liquide, dans des vases clos, à — 10°, température suffisante pour maintenir cet oxydant à l'état liquide. Il se forme aussitôt deux couches : la couche inférieure, constituée par de l'anhydride sulfureux liquide, tenant en suspension les carbures éthyléniques et benzéniques, et la couche supérieure, constituée par l'huile purifiée, renfermant une faible partie de SO^2. On décante les deux couches et, par distillation, on récupère les divers

(1) Voir la *Revue Pétrolifère* du 15 décembre 1923, N° 56, *p.* 15.
(2) *Id.*, 1909, p. 481 ; D. R. P. 216-459.

produits. L'anhydride sulfureux désodorise également l'huile minérale. Le procédé Edeleanu est de nature à améliorer sensiblement la qualité du pétrole lampant.

Les huiles ichtyoliques, c'est-à-dire les huiles de schiste riches en soufre, peuvent être purifiées avec de la chaux sodée (1), à une température de 170-180°, puis lavées à l'eau. On obtient une huile plus claire, plus fluide et partiellement désodorisée. L'emploi de la chaux sodée présente, sur l'emploi de la soude, l'avantage d'éviter les émulsions, lors du lavage à l'eau.

Déparaffinage. — Un sous-produit important du raffinage des huiles de schistes, est la paraffine, dont la valeur commerciale est suffisante pour couvrir les frais de déparaffinage. Malheureusement, les huiles lourdes françaises ont une trop faible teneur en paraffine pour permettre une extraction industrielle de ce produit, ce qui n'est pas le cas des huiles lourdes écossaises, dont la teneur en paraffine est intéressante au point de vue industriel.

Pour faciliter la cristallisation de la paraffine, les huiles paraffineuses sont soumises, dans des bacs réfrigérants, à une basse température (— 12°). Le refroidissement se fait par des machines à ammoniaque ou à gaz carbonique. On évite toujours un refroidissement trop brusque, parce que cela peut nuire à la qualité de la paraffine. L'huile chargée de paraffine est injectée ensuite, par pompage, dans des filtres-presses, formés par une série de plaques en fonte sur lesquelles sont attachées les toiles pour le filtrage. Ces toiles retiennent la paraffine qui se rassemble sous forme de gâteaux. La paraffine est ensuite soumise à l'action d'une presse hydraulique, pour faciliter l'égouttage, puis, dans

(1) H. Scheibler, *B. S. Ch., F.* t. II, *p.* 306, 1920.

des bacs de ressuage, elle se débarrasse des dernières traces d'huile.

La purification de la paraffine, s'effectue par des traitements successifs à SO^4H^2 concentré, qui détruit les matières résineuses. Finalement, la paraffine pure est blanchie par un traitement aux poudres décolorantes.

Préparation du sulfate d'ammoniaque

Le traitement des eaux ammoniacales se fait de la même façon en France qu'en Écosse. Parmi les nombreux types d'appareils utilisés pour l'extraction de l'ammoniaque, nous décrirons sommairement l'appareil Lair, un des plus employés dans l'industrie de l'ammoniaque : la liqueur ammoniacale passe successivement dans deux réchauffeurs, d'où elle est dirigée dans le haut d'une colonne à distillation, composée de plateaux en tôle. Elle tombe en cascade, de plateau en plateau, et rencontre de la vapeur chaude, qui vient du bas de la colonne et facilite le dégagement de l'ammoniaque. La liqueur se débarasse, à mesure qu'elle descend, des parties volatiles (ammoniaque et partie de CO^3 $(NH^4)^2$), mais, néanmoins, elle renferme encore, en arrivant dans le bas de la colonne, des sels ammoniacaux fixes. On injecte alors, du fond de la colonne, une quantité mesurée de lait de chaux, qui a pour but de décomposer les sels ammoniacaux fixes et de mettre en liberté l'ammoniaque.

Les liquides chauds, débarrassés de leur ammoniaque, sortent du bas de la colonne, et passent alors dans deux débourbeurs, où s'écoulent les boues et où s'achève la clarification des eaux. Les liquides chauds passent ensuite à l'extérieur des tubes des réchauffeurs et abandonnent leur

chaleur a la liqueur ammoniacale, qui est introduite dans le bas des réchauffeurs, puis ils sont éliminés.

L'ammoniaque se dégage par le haut de la colonne et arrive dans un récipient renfermant une solution de SO^4H^2 à 50° — 60° Bé, pour former du sulfate d'ammoniaque.

Pour la fabrication continue et la cristallisation du $SO^4(NH^4)^2$, le saturateur de Lunge est excellent. Il se compose d'une caisse en bois, doublée en plomb et divisée, par une feuille de plomb, en deux compartiments. Le saturateur contient de l'acide sulfurique de densité 1,4, qui est saturé par l'ammoniaque arrivant de la colonne de distillation, jusqu'à ce qu'on perçoive une légère odeur ; à ce moment, on acidule et on recueille les cristaux formés, avec un panier et des outils en fer étamé. On obtient de cette façon un sulfate plus blanc. L'eau mère sert à diluer l'acide sulfurique.

Bibliographie (1) (9) (10) (13) (40) (42) (63) (70) (84) (88).

CHAPITRE IV

ESSAIS DE LABORATOIRE

Les schistes bitumineux du Jura, dont l'analyse chimique fera l'objet de ce chapitre, ont été étudiés dans deux gîtes principaux du Toarcien, où les affleurements sont bien visibles et d'un accès facile pour les prélèvements d'échantillons. Ce sont les affleurements de schistes de *Conliège* et de *Salins*, que nous avons déjà décrits (Voir pages 43-50).

A. — A Conliège, nous avons prélevé des échantillons de schistes dans un affleurement situé à 1 kil. environ à l'est de la gare du tramway et à quelque distance du viaduc du chemin de fer. (Voir carte des environs de Lons-le-Saunier, page 44.)

B. — A Salins, les prélèvements ont été effectués à 2 kilomètres au nord-est de la ville, en allant vers Nans-sous-Sainte-Anne ; là, un important affleurement, mis en évidence par une coupe, se trouvant au bord de la route, est accessible sans difficulté.

En règle générale, tous les échantillons de schistes, ont été pris, dans ces deux points, depuis la partie supérieure (limite de l'affleurement), jusqu'au niveau du sol, sur une hauteur totale de 3 mètres environ, tous les 50 centimètres. Nous les avons soumis, au laboratoire, à la *carbonisation*, opération effectuée dans notre appareil décrit plus loin (page 88), en vue de déterminer le rendement en huile

brute. Ensuite, sur les échantillons qui nous ont fourni le meilleur rendement, nous avons procédé à l'analyse immédiate (soit couche de 2 m. 50 à 3 m. pour les deux localités).

Analyse immédiate des schistes

Humidité. — On broie finement un gramme de schiste, qu'on dispose en couche mince sur un verre de montre et on l'introduit dans une étuve où on fait passer un léger courant d'air provenant d'un aspirateur à eau. Le schiste est ensuite porté graduellement à une température de 100-110° à laquelle il est maintenu jusqu'à poids constant. Il est ensuite refroidi dans un dessicateur et pesé à nouveau. La diminution de poids, nous donne le degré d'humidité.

Résultats :	Conliège	0.0290	2.90 %
	Salins	0.0127	1.27 %

Il est nécessaire de faire une observation au sujet de la teneur en eau de nos échantillons de schistes : les résultats d'analyse de l'humidité, sont relatifs, car l'état hygrométrique du schiste, dépend de l'eau de carrière et du temps pendant lequel l'échantillon a séjourné au laboratoire de recherches.

Matières volatiles. — On introduit dans un creuset en platine, préalablement taré, un gramme de schiste, desséché comme précédemment. Le creuset est bouché avec un couvercle, muni d'un petit tuyau formant cheminée, de 15 mm. de hauteur et de 5 mm. de diamètre.

Le schiste est soumis à la calcination, en chauffant le creuset sur la flamme d'un chalumeau à gaz, réglée de façon à ce que la température ne s'élève pas trop rapidement au

début. Le schiste commence à distiller et une flamme sort de la cheminée.

La question du chauffage est d'une importance capitale pour ce dosage. Il est nécessaire de chauffer graduellement, car une distillation très vive, pourrait occasionner des projections de la matière ce qui fausserait les résultats.

Vers la fin, lorsque la flamme d'hydrogène, qui sort par la cheminée, commence à diminuer sensiblement, on donne un coup de feu ; le fond du creuset, puis le creuset entier, sont chauffés au rouge vif. On arrête le chauffage lorsque cette flamme a complètement disparu. On laisse refroidir le creuset dans un dessicateur à SO^4H^2, et on pèse après avoir enlevé le couvercle. La perte de poids, représente la teneur en matières volatiles.

Résultats :	Conliège	0.2370	23.70 %
	Salins	0.2210	22.10 %

Remarque. — Nous avons cru utile de modifier ce dosage classique pour la détermination des matières volatiles, par le fait que nos schistes contenant du CO^3Ca, la température à laquelle on porte la substance serait de nature à dissocier ce sel et à amener un dégagement du gaz carbonique, qui entrerait à tort dans la teneur en matières volatiles.

Nous avons opéré alors de la manière suivante :

On verse, peu à peu, de l'acide chlorhydrique dilué, dans un bécher contenant 2 gr. de schiste desséché. On chauffe doucement, jusqu'à cessation de l'effervescence ; on lave à l'eau plusieurs fois, par décantation sur filtre taré et en jetant à la fin, sur le filtre, le résidu. Celui-ci est soigneusement lavé, et tout l'acide est éliminé lorsque le filtrat ne donne plus de précipité avec NO^3Ag. Le résidu

est séché à l'étuve à 110°, pesé, et l'on continue ensuite l'opération, comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

Il est nécessaire de doser auparavant les matières volatiles qui proviennent de la cellulose du filtre lui-même. On effectue donc d'abord une opération à blanc, pour déterminer le poids de cendres des filtres qu'on emploie pour le dosage, et on le retranche ensuite du résultat final.

Résultats :	Conliège	0.202	10.1 %
	Salins	0.136	6.8 %

Carbone fixe. — Dans une capsule de platine tarée, on introduit le résidu provenant de l'opération précédente et on l'abandonne, dans un four à moufle chauffé au rouge, pendant 3 heures environ. On laisse refroidir dans un dessicateur et ensuite on pèse. La différence nous donne la teneur en carbone fixe.

Résultats :	Conliège	0.0190	1.90 %
	Salins	0.0285	2.85 %

Cendres. — La teneur en cendres, se détermine en brûlant, pendant au moins 2 heures, 1 gr. de schiste à une température de 800°, dans un four à moufle.

Résultats :	Conliège	0.7150	71.50 %
	Salins	0.7378	73.78 %

Analyse des cendres

Dosage de la silice. — La presque totalité de la Silice étant à l'état de silicate d'alumine (argile), nous avons procédé de la façon suivante :

Dans un creuset de platine, on introduit les cendres d'un gramme de schiste, avec quatre fois leur poids de carbonate de soude pur et anhydre, mélangés intimement au moyen

d'une baguette en verre. Celle-ci est ensuite essuyée avec du carbonate de soude, qui est jeté dans le creuset. On couvre le creuset, on le place ensuite, en l'enfonçant, jusqu'à peu près au tiers de sa hauteur, sur un triangle de fer et on chauffe au chalumeau à gaz, lentement au début, pour éviter toute projection due à un dégagement trop fort du gaz carbonique. Ensuite, on active le chauffage progressivement, pour terminer par un coup de feu. L'opération est terminée, lorsque, dans la masse, il ne se produit plus de dégagement de gaz carbonique. On refroidit rapidement le creuset sur une plaque de métal, ce qui permet d'enlever en entier la masse introduite.

On place ensuite le creuset et son contenu dans un bécher, en y ajoutant un excès d'eau. On chauffe pendant une demi-heure environ ; ensuite on verse, par petites portions, de l'acide chlorhydrique, qui produit le dégagement du gaz carbonique. On a soin de couvrir le bécher avec un entonnoir renversé, dont le tube soutient un entonnoir plus petit, par lequel on verse l'acide. On évite ainsi les pertes par projections.

On chauffe doucement jusqu'à ce que la désagrégation de la masse soit complète. Lorsque tout le CO^2 est chassé, le contenu du bécher est vidé dans une capsule ; on lave soigneusement, à l'eau distillée, le bécher ainsi que les entonnoirs, en recueillant l'eau de lavage dans la capsule. On chauffe au bain-marie jusqu'à siccité complète et quelque temps après, afin que le résidu soit desséché et qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide. On laisse refroidir pendant quelques minutes ; ensuite on verse à nouveau, sur la masse, de l'acide chlorhydrique, de façon qu'elle soit demi-fluide, on abandonne pendant une demi-heure environ, ensuite on chauffe au bain-marie, on verse de l'eau chaude

en remuant bien la masse, et on laisse déposer. On filtre le liquide acide, et la silice est de nouveau traitée par l'acide chlorhydrique et chauffée au bain marie.

On recommence les mêmes opérations que tout à l'heure, trois ou quatre fois. A la fin, le précipité, décanté sur le filtre, est bien lavé à l'eau pure, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus, avec la solution de NO^3 Ag. Après une dessication complète à 100°, la silice est soumise à la calcination dans un creuset, préalablement taré, où elle est maintenue pendant un certain temps au rouge vif ; puis, le creuset étant refroidi, on le pèse.

Résultats :	Conliège	0.3548	35.48 %
	Salins	0.3100	31 %

Dosage de l'alumine et du fer. — On commence tout d'abord par péroxyder le fer, dans les filtrats des cinq opérations précédentes, assemblés dans un bécher, en y ajoutant 5 centimètres cubes de NO^3H concentré. On chauffe quelques minutes, à l'ébullition, et on verse dans la solution, du chlorure d'ammonium à 10 % en excès (à peu près deux fois le volume de la solution). On verse ensuite, goutte à goutte, de l'ammoniaque en excès, et l'alumine et le fer précipitent à la fois.

La précipitation de l'acide phosphorique, qui pourrait se produire en même temps, est négligeable dans nos échantillons de schistes, car des essais faits séparément, nous ont indiqué qu'il n'existait qu'à l'état de traces, dont nous n'avons pas tenu compte.

Le précipité d'alumine et de fer, est recueilli sur un filtre, après avoir été lavé plusieurs fois ; on lave bien le vase et le filtre avec de l'eau tiède. Le précipité est ensuite introduit dans une capsule de platine, en lavant soigneu-

sement le filtre. On réduit presqu'à siccité et on ajoute HCl, pour dissoudre les oxydes. On traite ensuite par un excès de potasse pure ; on chauffe pendant quelques minutes ; il se forme un précipité d'hydrate de fer ($Fe(OH)^3$). On étend d'eau chaude et on filtre. Dans le filtrat reste l'alumine.

Le précipité d'hydrate de fer est redissout dans HCl, pour neutraliser les alcalis qu'il pourrait encore contenir ; on précipite de nouveau par un excès d'ammoniaque, dans une capsule, en y ajoutant quelques gouttes de brome, et on chauffe pour rassembler l'oxyde formé. Le précipité est séché ; on calcine et on pèse. Le fer est transformé à l'état de Fe^2O^3, précipité rouge-brun.

Résultats :	Conliège	0.2750	5.50 %
	Salins	0.3650	7.30 %

L'Alumine est dosée dans le filtrat, qui contient l'alumine et un excès de KOH. On neutralise la potasse, ainsi que la base de l'aluminate, par l'acide azotique étendu, en se servant, comme indicateur, du méthylorange. On filtre ; le précipité d'alumine est lavé soigneusement à l'eau distillée, séché et calciné. A la fin de ces opérations, on pèse.

Conliège	0.3100	6.20 %
Salins	0.4700	9.40 %

Dosage de la chaux et de la magnésie

Chaux. — Après avoir séparé le fer, par la méthode précédente, on continue à doser, dans le liquide, la chaux et la magnésie. On concentre le liquide, en chauffant jusqu'à ébullition et on y ajoute un léger excès d'oxalate d'ammonium. La chaux précipite immédiatement. On laisse reposer

la solution, au moins 12 heures, et jusqu'à ce que tout le précipité soit déposé. A ce moment, on verse, dans la solution claire, quelques gouttes d'oxalate, pour s'assurer qu'elle ne précipite plus. On filtre ensuite, en laissant passer d'abord le liquide et en chassant à la fin le précipité par l'eau bouillante. Si l'on n'agissait pas ainsi pour la filtration, il pourrait se faire que le liquide passe trouble.

On a soin de bien enlever, avec une baguette en verre, entourée à l'extrémité d'un bout de tube en caoutchouc, les petites parcelles qui pourraient adhérer à la paroi du bécher.

Le précipité d'oxalate de chaux est lavé plusieurs fois sur le filtre, avec de l'eau chaude ; on le fait sécher à l'étuve et on le calcine ensuite dans un creuset, au chalumeau, où on le convertit en carbonate de chaux, par calcination. Il ne faut chauffer que très faiblement au début et augmenter graduellement la chaleur, de manière à ne faire rougir que le fond du creuset. On maintient cette température pendant un quart d'heure environ. La transformation de l'oxalate de chaux en carbonate est accompagnée d'un dégagement d'oxyde de carbone, qui brûle avec une flamme bleue. La calcination terminée, on ajoute dans le creuset 3 ou 4 gouttes de SO^4H^2, et on calcine de nouveau. On a la chaux à l'état de SO^4Ca, qu'on pèse.

Résultats :	Conliège	2.3790	19.60 %
	Salins	2.5830	21.28 %

Magnésie. — Les liqueurs de filtration de la chaux sont concentrées, s'il est nécessaire, puis rendues fortement ammoniacales, par un excès d'ammoniaque. On y ajoute ensuite un excès d'une solution de phosphate de soude ;

on agite fortement avec une baguette de verre, pour amorcer le précipité, en prenant la précaution de ne pas frotter les parois du bécher pour ne pas provoquer l'adhérence du précipité, qui serait alors difficile à enlever.

On abandonne 12 heures et on réunit ensuite le précipité sur un filtre ; on le lave soigneusement avec une solution ammoniacale diluée (proportion : 3 parties eau et une partie ammoniaque, de d = 0,96), jusqu'à ce que le liquide qui passe ne se trouble plus par addition d'acide azotique et d'un peu de nitrate d'Ag. Après séchage complet, on calcine le précipité au rouge vif ; on laisse refroidir et on pèse. On obtient ainsi la magnésie à l'état de pyrophosphate de magnésie $Mg^2P^2O^7$; pour avoir MgO, multiplier par le facteur 0.3624.

Remarque. — Si, par chauffage au rouge vif, le précipité de pyrophosphate magnésien ne devient pas blanc, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique, on fait évaporer et on chauffe de nouveau, avec précaution au début.

Résultats :	Conliège	0.0415	0.30 %
	Salins	0.1739	1.26 %

Dosage du soufre total dans le schiste

Méthode d'Eschka. — On mélange intimement, dans un creuset en platine, 1 gramme de schiste en poudre aussi fine que possible, avec 2 grammes d'un mélange formé de 2 parties de magnésie calcinée, exempte de sulfate, et 1 partie de CO^3Na^2 anhydre et pur. Le creuset est placé sur un support, formé d'un carton d'amiante perforé et incliné, afin d'éviter l'action des gaz des brûleurs qui peuvent contenir des traces de soufre. La flamme des brûleurs est réglée de façon à ce que seulement la partie inférieure du creuset soit

chauffée au rouge. Pour achever la combustion, qui dure environ 1 heure, on remue continuellement le mélange avec un fil de platine. Au bout d'une heure, l'incinération est terminée. On laisse refroidir le creuset, on introduit son contenu dans un vase à précipité et on lave le creuset avec de l'eau distillée que l'on recueille dans le vase. On verse ensuite de l'eau de brome, qui a pour but d'oxyder les sulfates, on acidule par HCl pur, on filtre et on précipite l'acide sulfurique, par le $BaCl^2$. Le précipité est filtré, on sèche et on calcine.

On obtient la teneur en soufre de 1 gr. de schiste, en multipliant le poids du précipité par le facteur $\frac{S}{SO^4Ba} = 0,1373$.

Résultats :	Conliège	0.0063	0.63 %
	Salins	0.0059	0.59 %

Distillation

Cette opération a pour but d'extraire les substances carburées imprégnées dans les schistes, ayant un aspect plus ou moins analogue à celui du bitume et qui, d'après Engler, sont rangées parmi les « pyrobitumes ». Ce groupe, qui comprend les tourbes, les schistes, les lignites, les anthracites, les bogheads, etc., est constitué par les « polybitumes », — composés d'hydrocarbures à groupement moléculaire très élevé et de composés oxydés de ces hydrocarbures, — et les « catabitumes », qui comprennent les parties solubles des bitumes des schistes.

Les schistes, qui sont des roches particulièrement riches en « pyrobitumes », sont connus aussi sous le nom de « pyroschistes », du fait qu'ils abandonnent les hydrocarbures imprégnés, par distillation pyrogénée.

Beaucoup de méthodes de laboratoire ont été préconisées pour l'évaluation de la teneur en huile des schistes bitumineux. Parmi les appareils, les plus usités, surtout dans les laboratoires d'usines, sont généralement les cornues simples, en grès ou en fonte, munies d'une tubulure assez longue pour la sortie des gaz et de l'huile.

Au laboratoire de l'usine de distillation de schistes de Belley (Ain) — que nous avons visitée, on se sert précisément, pour des essais, de ces cornues en fonte. Les cornues, remplies de morceaux de schistes de la taille d'une noisette, sont chauffées généralement dans de petits fours en terre réfractaire, ou directement au chalumeau.

L'appareil de Fischer, Directeur de l'Institut Kaiser Wilhelm, créé en 1914, à Mulheim-Rühr, pour l'étude des combustibles minéraux, est un appareil de carbonisation à basse température.

Le principe de cet appareil, dont la description est donnée dans différentes publications françaises, telles que « *Chaleur et Industrie* » et « *Chimie et Industrie* » (1), consiste à chauffer progressivement le combustible, jusqu'à 500°, dans un faible courant de vapeur d'eau surchauffée, qui a pour but d'entraîner les gaz et les vapeurs d'huile, dès leur formation.

Nous avons effectué la distillation des schistes, au laboratoire, dans un appareil distillatoire, à entraînement à la vapeur d'eau surchauffée, appareil que nous avons fait construire, en collaboration avec notre camarade Grosjean, pour évaluer le rendement en huile des échantillons soumis à nos études respectives.

(1) *Chimie et Industrie*, mai 1922, Ch. Berthelot.

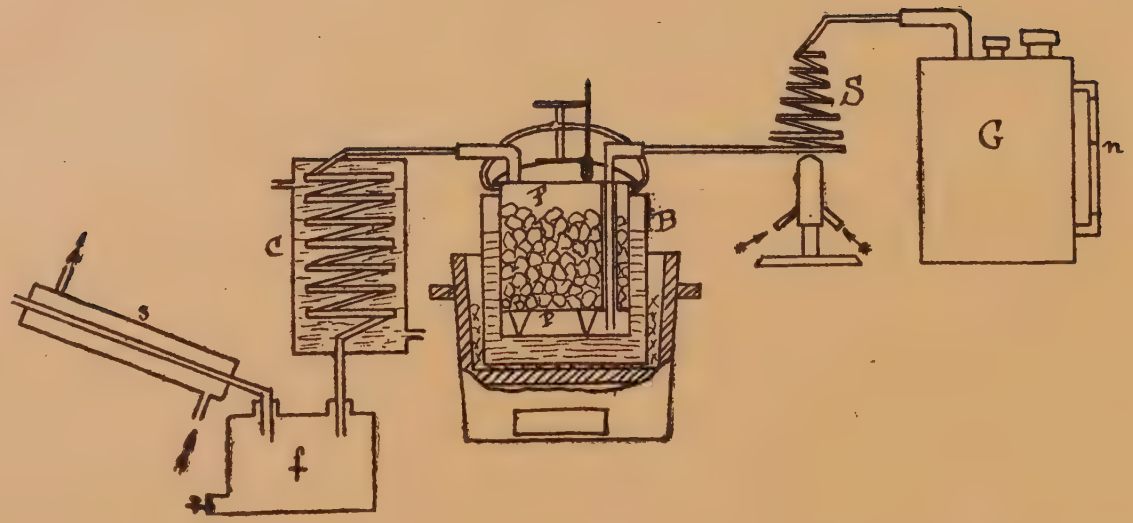


Fig. 4

Légende. — *G* générateur de vapeur, *S* surchauffeur, *F* cornue ; *B* bain de plomb, *P* plaque perforée, *f* flacon récepteur, *s* réfrigérant.

Cet appareil, qui a servi à de nombreux essais, se compose : (*Fig.* 4.)

1° *D'une cornue*, *F*, constituée elle-même par :

a) *Une cavité cylindrique*, en tôle d'acier, d'une hauteur de 190 mm., et de 145 mm. de diamètre. La paroi est épaisse (4mm.) de façon à accroître son inertie aux variations de la température ; le fond est renforcé (8 mm.). A la partie supérieure, le bord est circulaire, d'une largeur de 20 mm. et sert d'appui au couvercle ;

b) *Une plaque P circulaire*, de 142 mm. de diamètre, percée de trous de 6 mm. de diamètre et placée sur trois supports de 23 mm. de hauteur. Un tube cylindrique ascendant, en tôle, de 160 mm. de hauteur et de 15 mm. de diamètre, est ajusté à la plaque.

c) *Un couvercle*, muni à la partie inférieure, d'une tubulure descendante, d'une longueur de 162 mm., qui s'emboîte dans le tube en tôle de la plaque P. A la partie supérieure, se trouve un col, par où sortent les gaz et les vapeurs de la distillation, pour aller au condenseur. Une gaine spéciale est réservée au thermomètre.

Une rondelle d'amiante assure l'obturation du joint du couvercle avec la cavité cylindrique en tôle, et le tout est bien serré au moyen d'une bride à poignée munie d'un pointeau.

La cornue est plongée dans *un bain de plomb*, *B*, lui-même introduit dans un four à réverbère, chauffé au coke. Le rôle de ce bain, est de régulariser la température de distillation et d'empêcher que la vapeur d'eau surchauffée introduite dans la cornue, se refroidisse au début de l'opération.

2° *D'un générateur de vapeur d'eau*, *G*, de forme cylindrique, d'une hauteur de 280 mm. et de 210 mm. de

diamètre, muni, à sa partie supérieure, d'une soupape et d'un tube pour le passage de la vapeur.

Ce générateur est muni d'un niveau d'eau, fixé à sa partie latérale.

3° *D'un surchauffeur en cuivre*, *S*, en forme de serpentin tronconique, de 5 mm. de diamètre intérieur, chauffé au rouge par un chalumeau à gaz, dont la flamme est alimentée par de l'air, fourni par une trompe soufflante à eau. Pour protéger le surchauffeur contre l'action oxydante de la flamme, qui pourrait le rendre trop vite cassant, on le revêt, du côté interne de son enroulement, d'une toile métallique protectrice.

4° *D'un condenseur*, *C*, composé d'un serpentin en cuivre relié au col du couvercle. Le serpentin est plongé dans un bac, où il est refroidi par un courant d'eau froide. Les produits de la condensation, sont recueillis dans un flacon (*f*), hermétiquement fixé au serpentin, et qui présente, à sa partie supérieure, une tubulure reliée à un réfrigérant ascendant où se condensent les dernières parties volatiles de la distillation. A la partie inférieure, une autre tubulure sert pour la décantation des eaux ammoniacales.

Mode d'Opération. — Nous avons effectué des distillations de la façon décrite ci-après ; elles nous ont donné des résultats constants, en opérant plusieurs fois sur des schistes appartenant à la même couche :

On introduit dans la cornue, après avoir placé d'abord la plaque percée, 1 kg. 5 à 2 kg. de schistes, réduits à la dimension d'une noisette. On place le couvercle, dont la tubulure est emboîtée dans le tube de la plaque percée et on serre fortement la bride à poignée. On chauffe ensuite le bain de plomb, à une température dépassant celle de fusion du plomb, qui est de 327°, afin d'empêcher sa solidi-

fication, lorsqu'on y introduit la cornue chargée de schistes. On relie les différentes parties de l'appareil, au moyen de vis appropriées et, lorsque tout est ajusté, on fait bouillir l'eau dans le générateur G. Lorsque la vapeur d'eau commence à passer, on allume le chalumeau, qui porte le surchauffeur au rouge. La vapeur surchauffée, se dirige à la partie inférieure de la cornue, monte à travers les trous de la plaque P, dans la masse de schiste qu'elle chauffe et, par le col du couvercle, elle passe dans le condenseur, en entraînant les gaz et les vapeurs d'huile.

La pression de la vapeur d'eau, qui est réglée par la soupape du générateur, ne doit pas être trop forte, car cela pourrait causer des pertes appréciables en huile. Malgré toutes nos précautions pour l'ajustage hermétique du couvercle sur la cornue, la rondelle en amiante interposée n'est pas d'une étanchéité parfaite pour les fortes pressions, ce qui permettrait des fuites de vapeurs d'huile.

D'autre part, l'abondance de la vapeur d'eau occasionnerait des émulsions avec l'huile, ce qui doit, être autant que possible, évité. Il faut donc avoir soin de laisser passer la vapeur sous une pression modérée obtenue au moyen de la soupape.

La vapeur d'eau a un rôle important dans la distillation et nous avons décrit son action dans le chapitre de l'industrie, à propos de la cornue écossaise (page 55).

La cornue est portée jusqu'à 450°, température à laquelle elle est maintenue, jusqu'à écoulement complet de l'huile, qui se rassemble dans le flacon *f*, avec un grand volume d'eau. On enlève ensuite le thermomètre et on active la chaleur, en dépassant 450°. Il se dégage encore des gaz non condensables, qui brûlent et qui peuvent servir à l'éclairage ;

la vapeur d'eau qui se condense est fortement chargée en ammoniaque.

La durée d'une distillation est d'environ 3 heures.

Cet appareil nous a fourni les résultats suivants :

A. — *Schistes de Conliège.* — Nous avons effectué quinze essais de distillation, le rendement en huile varie de 4 à 5 %, mais nous sommes arrivés à obtenir un rendement supérieur pour la couche de schistes comprise entre 2,50 et 4 m. (6, 5 %).

B. — *Schistes de Salins.* — Nous avons effectué vingt-huit essais de distillation ; le rendement, en moyenne, est moins élevé que celui obtenu pour les schistes de Conliège.

La couche de	1m.	à 1m50	donne 2	%	d'huile
—	1m50	à 2m.	— 2,5	%	—
—	2m	à 2m50	— 3	%	—
—	2m50	à 3m	— 4	%	—

Nous avons effectué également quelques essais de distillation sur les marnes schisteuses de Boisset, qui se trouvent dans l'Infra-Lias et qui nous ont donné une moyenne de 2 % d'huile.

Nous estimons que, si les gisements étaient exploités, on rencontrerait, en profondeur, des teneurs notablement plus élevées.

Déshydratation des huiles

La déshydratation de l'huile brute sortant de la cornue de distillation est basée sur la différence de densité de cette huile avec celle de l'eau. L'huile, après décantations successives, n'est pas encore à l'état anhydre ; une grande partie donne en effet naissance, avec l'eau, à une véritable émulsion, favorisée par la présence de poussières, qui ont

été, inévitablement, entraînées au cours de la distillation.

Les traces d'eau dans l'huile, peuvent être facilement décelées, en y projetant de la poudre de sulfate de cuivre anhydre. Incolore, elle prendra la coloration bleue caractéristique du sulfate hydraté, en présence de l'eau.

Dans le chapitre précédent, nous avons cité les procédés qui ont été imaginés pour l'élimination de l'eau contenue dans l'huile brute. (Chapitre « Industrie des Schistes », page 66).

Signalons, en outre, un procédé simple pour doser l'eau renfermée dans les pétroles ; c'est le procédé de Wightwick Roberts et A. Fraser (*Chem. Ind. T.* XXIX, p. 197-198, 2, 1910.) Les auteurs ont imaginé de doser l'eau, en ajoutant, dans l'huile émulsionnée, du CaC^2, et mesurant ensuite le volume d'acétylène qui se dégage.

Pour la déshydratation de nos huiles, nous avons procédé de la manière suivante : On verse l'huile émulsionnée, dans un ballon en Pyrex ; on pèse et on introduit le ballon dans une marmite en fer. Le fond du ballon repose sur un isolateur en cuivre, entouré de fil d'amiante, afin d'éviter le contact avec la marmite. Une plaque d'amiante couvre la marmite, laissant passer seulement le col du ballon ; elle a pour but de conserver la température de l'enceinte, qu'on règle avec un thermomètre. On chauffe la marmite très doucement et avec beaucoup de précautions, pour éviter les soubresauts et les mousses qui pourraient se produire. De petits morceaux de ponce ou un petit tube en verre effilé, sont introduits dans le ballon, pour régler l'ébullition.

On chauffe, jusqu'à ce qu'un second thermomètre, plongé dans les vapeurs, marque 130°, température à laquelle toute l'eau s'échappe de l'huile sous forme de vapeur, en entraînant les essences légères et une partie

des essences moyennes, à point d'ébullition relativement bas. Les vapeurs se dirigent vers un réfrigérant où elles se condensent. Ces essences, étant moins denses que l'eau, surnagent à sa surface et sont facilement séparées par décantation. On les réunit ensuite au goudron du ballon et on obtient ainsi de l'huile exempte d'eau, d'une couleur rouge-brun foncé.

L'opération, bien que complète, a l'inconvénient d'être longue et surtout très délicate au point de vue chauffage.

Une méthode récente de déshydratation — que nous avons également employée — constitue la meilleure façon d'isoler l'huile à l'état anhydre et pur (1). Elle consiste à traiter par l'éther sulfurique à 66° Be, l'huile mélangée d'eau. L'huile est dissoute par l'éther, formant une couche supérieure, nettement séparée de la couche d'eau. Par décantation, on sépare la solution éthérée, qui est desséchée ensuite avec un peu de sulfate de soude anhydre. On filtre, et l'éther coule dans un matras taré ; on lave plusieurs fois le filtre à l'éther. Le matras est réuni à un réfrigérant et chauffé à 50°, au bain-marie, pour distiller l'éther. Il est ensuite porté à l'étuve entre 40° et 50°, jusqu'à ce que son poids reste sensiblement constant. On obtient de cette manière, le poids de l'huile pure et anhydre.

Détermination de la densité des huiles

La densité est généralement déterminée à 15°, soit au moyen des densimètres sensibles (densimètre de Massie), ou de la balance aérothermique de Mohr.

Nous avons mesuré la densité de nos huiles, en nous servant d'un densimètre pour huiles lourdes (950°-1000°),

(1) Méthode Pétroff. *Les Matières Grasses*, 1924, N° 192, p. 6755.

qui a l'avantage de permettre des mesures précises et rapides, et de la balance de Mohr. Le mode opératoire pour la détermination de la densité, par le densimètre, consiste, à verser de l'huile déshydratée, dans un verre assez large et allongé, où on plonge le densimètre qu'on abandonne à lui-même pendant quelque temps, pour acquérir une position stable. On lit les degrés de densité au niveau de l'huile qui touche la tige graduée ; mais une correction additive est nécessaire, par suite de l'adhérence de l'huile, qui monte sur la tige du densimètre en formant une frange, et qui ne permet pas de lire exactement la densité. On ôte ensuite le densimètre, à la place duquel on plonge un thermomètre et on note la température. On ramène la densité à 15° par la correction appropriée.

Résultats : Conliège $D_{15°} = 0.968$
Salins ... $D_{15°} = 0.969$

Les mesures faites à l'aide de la balance de Mohr, ont donné, à 1 /1000e près, les mêmes résultats.

Détermination de la viscosité des huiles

La viscosité d'une huile mesure, en quelque sorte, la résistance qu'elle subit, par suite du frottement intérieur moléculaire, dans son écoulement à travers un tube capillaire. Elle est, par définition, inversement proportionnelle à la vitesse d'écoulement à travers un même tube capillaire ; elle est donc l'inverse de *la fluidité*, qui est directement proportionnelle à cette vitesse.

Le coefficient de viscosité absolue, c'est-à-dire le coefficient de frottement intérieur, qui s'exprime, dans le système C. G. S., en dynes par centimètre carré, est une constante caractéristique d'une substance donnée, à une tempé-

rature donnée. Sa connaissance est particulièrement importante dans l'étude des lubréfiants.

La meilleure méthode pour mesurer ce coefficient, en valeur absolue, consiste à comparer, à l'aide du viscosimètre, les viscosités des liquides, à celles d'un liquide type de viscosité connue.

En opérant sur des volumes identiques de liquides, on a :

$$\mu = K.\ td$$

K est une constante pour un viscosimètre donné et qui est déterminée par un étalonnage préalable.

d, densité du liquide ; *t*, temps de l'écoulement.

La viscosité dépend essentiellement de la température. D'une façon générale, la viscosité diminue rapidement quand la température s'élève ; elle va au contraire en croissant avec la pression.

Les viscosités doivent donc être déterminées à des températures et à des pressions rigoureusement constantes et connues.

Le principe des viscosimètres de laboratoire, est en résumé, le suivant :

On fait passer l'huile, sous pression et à température constante, dans un espace annulaire où le frottement a été réduit au minimum.

Avec *le viscosimètre d'*Engler, on obtient le degré de fluidité, c'est-à-dire l'inverse de la viscosité, en divisant le temps nécessaire pour vider une certaine quantité d'huile à essayer, par le temps nécessaire pour vider la même quantité d'eau à la température de 20°.

L'ixomètre Barbey, détermine le degré de fluidité, en mesurant la quantité d'huile qui s'écoule dans l'unité de temps, soit 1 heure, à travers le tube capillaire de l'appareil.

Dans *les viscosimètres* REDWOOD *et* SAYBOLT, les résultats s'expriment en secondes et l'indice de viscosité est donné par le nombre de secondes employées pour la vidange de 50 centimètres cubes d'huile (appareil Redwood), ou de 60 centimètres cubes (appareil Saybolt).

Signalons un viscosimètre récent, imaginé par deux ingénieurs américains LARDOON et KNOPF, de la taille d'un stylographe, et qui a l'avantage d'être d'un maniement simple et commode. Il n'exige aucune correction pour la température et permet d'expérimenter toutes les catégories de combustibles liquides. Les résultats obtenus avec ce viscosimètre, sont, paraît-il, satisfaisants (1).

Nous avons déterminé la fluidité de nos huiles, en employant le *viscosimètre de* BAUME, qui est en usage courant dans les laboratoires de pétroles et d'huiles minérales. La fluidité s'exprime en degrés Barbey. L'appareil se compose essentiellement :

1° *d'une jaquette thermostatique* et *son réfrigérant*, permettant de réaliser dans l'éprouvette où a lieu l'opération, une température constante ;

2° *du tube viscosimétrique* plongeant dans l'éprouvette de la jaquette thermostatique et le long duquel sont tracés trois repères, *a*, *b*, *c*, le dernier étant situé à la partie inférieure du tube. Entre *a* et *b* le tube présente un renflement du verre ;

3° *d'un chronographe*, au cinquième de seconde, et d'un *thermomètre*.

MARCHE DE L'OPÉRATION. — La mesure de la viscosité, qui s'exprime en degrés Barbey, s'effectue à 20°. Il faut, par conséquent, introduire, dans le ballon de la jaquette,

(1) La description et le principe de ce viscosimètre, sont donnés dans la *Revue Pétrolifère* du 22 septembre 1923, N° 14, p. 19.

de l'eau ayant une température dépendant de celle du laboratoire, c'est-à-dire, inférieure à 20°, si celle du laboratoire est supérieure à 20°, ou, au contraire, supérieure, si cette dernière est inférieure à 20°. On introduit, dans le tube viscosimétrique, 20 cm^3 d'huile et on le place dans l'éprouvette, après avoir mis, dans le fond de celle-ci, un peu de mercure, pour une meilleure conductibilité calorifique. On met en place le thermomètre et le tube viscosimétrique, de façon que l'huile affleure exactement au repère *c*. On s'assure alors que ce dernier soit bien vertical. On attend ensuite que la température soit exactement à 20°, où elle se maintient suffisamment de temps, pour mesurer la viscosité, en opérant 3 ou 4 essais. L'essai consiste à faire monter l'huile dans le tube viscosimétrique au-dessus du repère *a*, au moyen d'une poire en caoutchouc, qui produit l'aspiration. On déclanche le chronographe au moment où le ménisque passe en fasse du repère *a*, et en l'arrêtant aussitôt que le ménisque arrive en *b*. Soit *t* le nombre de secondes donné par le chronographe. Pour 3 ou 4 essais, on aura 3 ou 4 temps d'écoulement exprimés en secondes, et on prend la moyenne.

Pour avoir la fluidité, on divise la constante d'étalonnage du tube viscosimétrique, $K°$, par *t*, le temps d'écoulement, mesuré expérimentalement.

Tube employé par nous, N° 772, ayant comme constante d'étalonnage $K° = 8.931$.

Résultats :	Conliège	135.31
	Salins	151.38

Détermination du pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique d'une huile s'exprime par le nombre de calories qui se dégagent, lorsqu'on soumet à

une combustion complète, 1 kg. de cette huile. Sa détermination présente de l'intérêt, en ce sens que la consommation du moteur Diesel en combustible, en dépend directement. La consommation est d'autant plus grande que le pouvoir calorifique est plus faible.

Le pouvoir calorifique décroît, en général, quand la densité croît, mais cette règle ne s'applique que pour des huiles de même provenance. Il peut être déterminé par différentes méthodes, mais, en pratique, on se sert généralement de la bombe calorimétrique de Mahler, qui constitue le procédé classique le plus rationnel et le plus exact.

On introduit 1 ou 2 gr. d'huile à essayer, dans une capsule placée au centre de la bombe, on remplit celle-ci d'oxygène sous pression et on l'immerge dans un calorimètre. L'huile est brûlée par le passage d'un courant électrique et sa combustion marque une certaine élévation de température de la masse d'eau du calorimètre. On en déduit le pouvoir calorifique par un calcul simple. La formule :

$$Q = (M + P)(T - t)$$

représente la chaleur dégagée par l'huile, où M, est la masse d'eau du calorimètre, P l'équivalent en eau de la bombe et des parties solides du calorimètre, t, la température initiale et T, la température finale.

L'expression :

$$\frac{1.000 \times Q}{p}$$

donne le pouvoir calorifique rapporté au kilogramme, Q étant la chaleur fournie par la combustion de p grammes de combustible.

Nous avons cru inutile de donner en détail la description

de cette bombe calorimétrique, d'un usage courant dans les laboratoires.

La bombe thermo-électrique de Féry, à lecture directe, employée par nous pour la détermination du pouvoir calorifique de nos huiles, est d'un usage plus pratique et plus rapide. Elle est d'une construction presque analogue à la bombe de Mahler, avec deux particularités importantes :

1° Suppression de la masse d'eau dans laquelle on immerge la bombe calorimétrique de Mahler. Ici, c'est le métal même de la bombe qui sert de masse calorimétrique ;

2° Suppression des thermomètres de précision, toujours fragiles, qui servent, dans la bombe de Mahler, à mesurer l'élévation de température obtenue.

La combustion d'un poids donné de combustible, dans cette bombe, produisant une élévation de température environ vingt fois plus grande que dans la bombe Mahler, par suite de la chaleur spécifique des métaux, plus élevée que celle de l'eau, on arrive facilement à la mesurer, avec une précision suffisante, au moyen d'une pince thermo-électrique.

L'opération, qui dure à peine un quart-d'heure, en ne comptant pas la pesée de l'échantillon, donne des résultats où il n'y a aucune correction à introduire.

Marche de l'essai. — On pèse un gramme d'huile environ, dans la coupelle qu'on tare préalablement ; on place celle-ci sur son support et on amène le fil d'allumage de façon à toucher la surface d'huile. On place le couvercle, on le serre fortement au moyen des vis carrées et on relie le fil d'allumage à l'accumulateur. On garnit ensuite la bombe, d'oxygène à 20 kg. cm^2, et l'on attend alors quelques minutes, de manière à ce que l'équilibre de température soit bien obtenu. On relie ensuite la bombe au

millivoltmètre. On ferme pendant quelques secondes le circuit d'allumage et on s'aperçoit alors que l'aiguille du millivoltmètre se déplace jusqu'à une position maxima qu'elle garde suffisamment longtemps pour faire une lecture exacte, puis elle redescend lentement.

Pour refroidir la bombe, lorsqu'on a à faire plusieurs mesures, il suffit de plonger les différentes parties de celle-ci dans l'eau courante.

La constante de la bombe, employée par nous, est égale à 12, 7.

Résultats : Conliège 9.926 cal.
Salins 9.950 cal.

Remarque. — Ces chiffres expriment le « *pouvoir calorifique supérieur* ou *brut* (C), comprenant la chaleur latente de vaporisation de l'eau formée par la combustion de l'hydrogène de l'huile.

Mais, dans l'industrie des machines thermiques, on compte, en général, avec le *pouvoir calorifique inférieur* ou *net* (C_i), qui est déduit du premier par soustraction de cette chaleur latente. En effet, l'emploi des machines thermiques, ne permet pas la récupération de cette chaleur, puisque la condensation de l'eau ne se fait qu'au dessous de 100°. Il faut, par conséquent, la considérer comme une perte et la soustraire du pouvoir calorifique supérieur.

Connaissant le pouvoir calorifique supérieur de l'huile, on peut obtenir le pouvoir calorifique inférieur, par une correction résultant de la teneur de l'huile en hydrogène. On retranche de C , un nombre de calories égal à 54 % en poids d'hydrogène, et l'on a C_i.

Pour nos huiles, nous nous sommes servi, pour le déterminer, des courbes spécialement construites à cet effet (1),

(1) W. Schenker. : *Combustibles et huiles de graissage*, p. 72-73, Dunod, Paris 1921.

qui donnent le pouvoir calorifique inférieur en fonction de la densité.

Résultats : Conliège $C_i = 9.484$
Salins $C_i = 9.478$

Dosage du soufre

La détermination du soufre existant dans une huile de schiste, est d'une grande importance pour l'emploi de cette huile comme combustible, ou pour la fabrication de l'ichtyol. Le soufre se trouve sous forme de composés des groupes : sulfhydrique, sulfonique, thiophène, etc.

La présence du soufre dans l'huile de schiste, ne constitue pas un sérieux inconvénient pour les moteurs Diesel, qui peuvent consommer de l'huile contenant plus de 3 % de soufre. Les huiles, où la proportion du soufre est appréciable, comme par exemple, celles de schistes de Seefeld et Reith, dans le Tyrol, sont utilisés pour la fabrication de l'ichtyol (qui est un sulfoichtyolate d'ammonium, de formule assez mal définie).

L'huile de schiste de Saint-Champ, à Belley (Ain), est également sulfurée (12 % de soufre) et la préparation de l'ichtyol est le but unique de son exploitation.

Les principales méthodes de dosage du soufre, sont basées généralement, sur sa transformation en acide sulfurique.

Les deux méthodes que nous avons employées, sont :

1° Oxydation du soufre par NO^3H bromé ;

2° Oxydation du soufre, effectuée dans la bombe calorimétrique.

1° *Oxydation par NO^3H bromé.* — Cette méthode con-

siste à traiter, dans un creuset, 1 gramme d'huile par 5 cmc d'acide azotique concentré et bromé (provenant de l'addition de bromure de potassium à l'acide azotique fumant). Le creuset est chauffé doucement, au bain-marie, pendant 2 heures environ ; ensuite, on laisse refroidir et on ajoute peu à peu 10 à 20 grammes de carbonate de soude pur et anhydre. On chauffe, avec beaucoup de précaution, au bec Bunsen ; on reprend par HCl étendu, on filtre et on précipite par le chlorure de baryum à 10 %.

Cette méthode, très pratique et surtout rapide, donne des résultats inférieurs par rapport à ceux obtenus par la bombe calorimétrique. Ceci peut tenir à ce qu'une partie des sulfures (tels que les sulfures d'alkyles) contenus dans l'huile, ne s'oxyde pas pour donner de l'anhydride sulfurique, mais se transforme en sulfones.

2° *Oxydation dans la bombe calorimétrique.*

Ce dosage a été effectué immédiatement après la détermination du pouvoir calorifique supérieur, par la bombe de Féry, que nous avons déjà décrite.

On fait barboter l'oxygène en excès qui se trouve dans la bombe, ainsi que les gaz de la combustion, dans un bécher contenant à peu près moitié d'eau distillée. Après dégagement complet, on lave très soigneusement et en plusieurs fois, avec de l'eau distillée, l'intérieur de la bombe et tous les accessoires qui ont été en contact avec les gaz de la combustion. Les eaux de lavage sont réunies au liquide du bécher, qui contiendra alors tout le soufre de l'huile, sous forme d'acide sulfurique. On filtre ensuite pour éliminer les impuretés, et l'on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur, afin de décomposer le carbonate de baryum qui pourrait se former lorsqu'on ajoute du $BaCl^2$.

$$CO^3Ba + 2\,HCl = BaCl^2 + CO^2 + H^2O$$

La solution est portée à l'ébullition, pour la concentrer et on y ajoute un excès de $BaCl^2$ à 10 % (soit 10 cmc). Le précipité de sulfate de baryum, obtenu ainsi est filtré, calciné et pesé.

On multiplie le poids trouvé par le facteur

$$\frac{S}{BaSO^4} = 0{,}1373,$$

et on obtient la teneur en soufre de la prise d'essai.

Résultats : Conliège 2.55 %
Salins 2.38 %

Distillation fractionnée

Nous avons opéré la distillation fractionnée des huiles de schiste anhydres, dans un ballon Engler-Standart, muni de son réfrigérant. Un thermomètre est plongé dans le col du ballon, jusqu'au niveau du tube relié au réfrigérant. On chauffe lentement et on fractionne de 50° en 50°, en mesurant le volume du liquide qui passe dans cet intervalle de températures, dans une éprouvette graduée.

A la fin de l'opération, il reste, fixé au fond du ballon, un résidu (coke) brun-noir, difficile à détacher.

Voici le tableau des distillations fractionnées des huiles de Conliège et de Salins :

Conliège.

Prise d'essai : 96 grs. 8, soit 100 cmc à 15°.

Début de la distillation			145°
Fin de la distillation			365°
Fraction de 145° à 200°	7 cmc.	soit 7	%
— 200° à 250°	14 cmc. 5,	soit 14,5	%
— 250° à 300°	14 cmc. 5,	soit 14,5	%
— 300° à 365° (paraffineuse)	50 cmc.,	soit 50	%

Résidu (coke de schiste) $\frac{13{,}0 \times 100}{96{,}8} = 13$ gr., 4 %

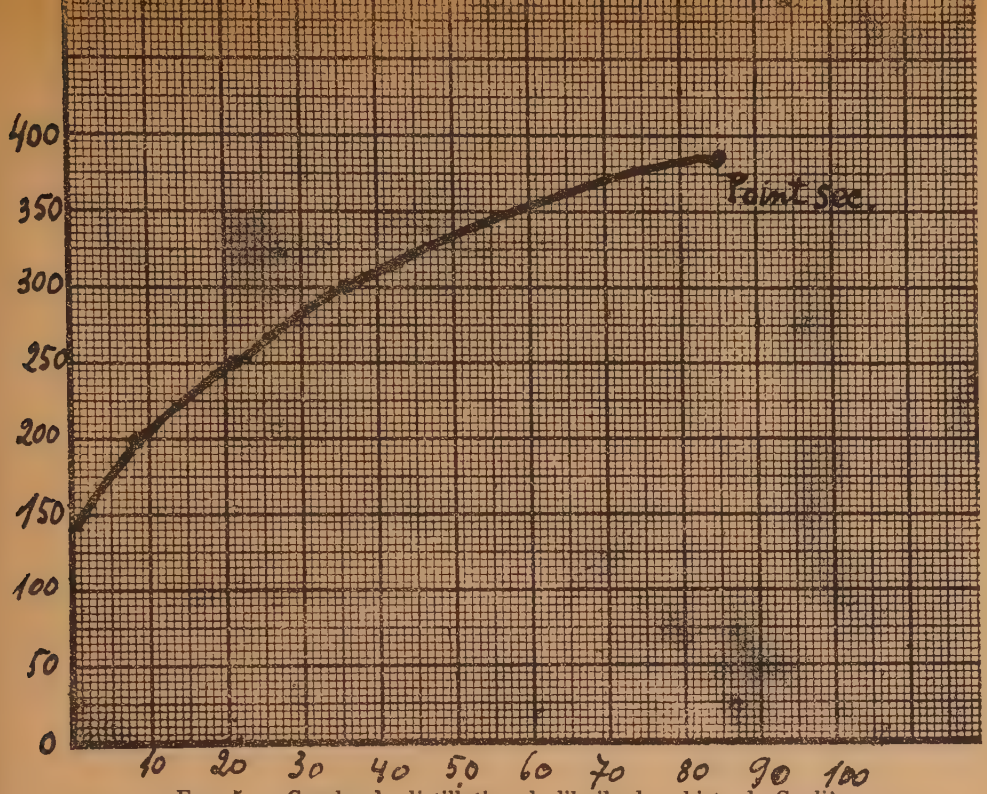


FIG. 5 — Courbe de distillation de l'huile de schiste de Conliège
(Couche : 2 m. 50 — 3 m)

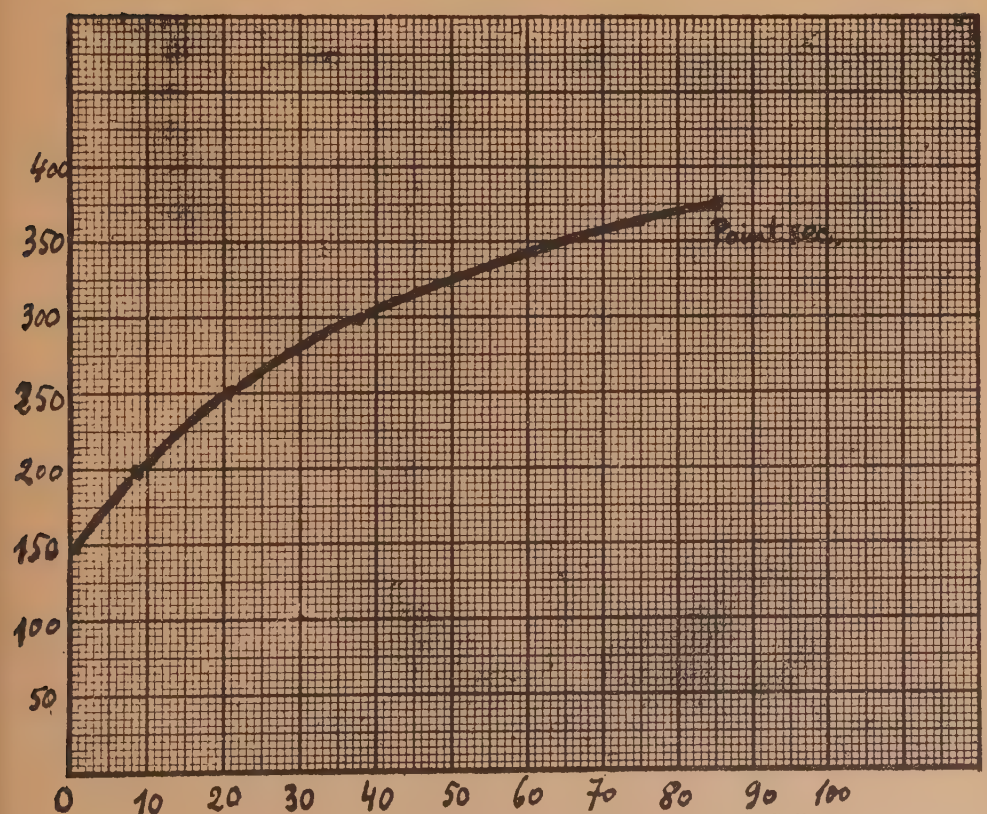


FIG. 6. — Courbe de distillation de l'huile de schiste de Salins
(Couche : 2 m., 50 — 3 m.)

Salins.

Prise d'essai : 97 grs., soit 100 cmc. à 15°.

Début de la distillation			150°
Fin de la distillation			370°
Fraction de 150° à 200°	7 cmc.,5,	soit 7,50	%
— 200° à 250°	14 cmc.,	soit 14	%
— 250° à 300°	16 cmc.,	soit 16	%
— 300° à 370° (paraffineuse)	47 cmc.,5,	soit 47,50	%

Résidu (coke de schiste) $\frac{14 \times 100}{97} = 14$ grs., 4 %

Remarque. — Ces huiles ne contiennent qu'une faible proportion d'essence ; par contre, leur teneure en huiles solaires (1) est assez élevée (29 %, pour Conliège et 30 %, pour Salins) et la fraction huile de graissage (environ 50 %) permet l'extraction d'une proportion notable d'huiles lubréfiantes et de paraffine.

Les graphiques (*fig.* 5 *et* 6) interprètent les résultats de ces deux distillations, en portant le pourcentage en volumes, en abcisses et les températures, en ordonnées.

Dosage des eaux ammoniacales

La méthode employée par nous pour doser l'ammoniaque, est celle de Schloesing. Le principe de cette méthode consiste à traiter l'eau ammoniacale, par la soude ou par la potasse caustique, avec production d'ammoniaque volatil, qu'on distille et qu'on dose à l'aide d'une liqueur titrée d'acide sulfurique. L'appareil Schloesing-Aubin, qui nous a servi à effectuer ce dosage, se compose d'un ballon en verre, d'un litre environ de capacité, relié à un tube réfrigérant en étain, en forme de serpentin, entouré,

(1) C'est-à-dire produits intermédiaires entre les pétroles lampants et les huiles de graissage, et considérés comme un combustible de premier ordre pour moteurs Diesel.

à l'autre bout, par un manchon à circulation continue d'eau froide. Le bout du serpentin débouche dans un tube à entonnoir effilé, auquel il est relié par un bouchon en caoutchouc bien ajusté. L'extrémité de ce tube, plonge très légèrement dans une fiole contenant de l'eau distillée, avec quelques gouttes d'héliantine, et au-dessus de laquelle se trouve une burette graduée renfermant 50 cmc., d'acide sulfurique N /10 (c'est-à-dire 0 gr. 0049 de SO^4H^2 par cmc., capable de saturer 0,0017 NH^3).

On introduit dans le ballon : 20 cmc., d'eau ammoniacale, prélevée sur la quantité totale d'eau produite par la distillation de 1 kg., 5 de schistes, quelques morceaux de potasse caustique et de l'eau distillée, jusqu'à ce que le ballon soit rempli aux deux tiers. On ajoute quelques grains de pierre ponce, pour régler l'ébullition, on adapte ensuite le ballon au serpentin et on fait circuler l'eau dans le manchon.

On chauffe progressivement la solution. L'ammoniaque se dégage avec de l'eau, qui se condense dans le réfrigérant, et le liquide tombe, par le tube à entonnoir, dans la fiole. La teinte rouge de l'indicateur, passe lentement au jaune ; on la ramène au rouge, en desserrant la pince de la burette pour faire écouler de l'acide sulfurique, goutte à goutte. On agit de même, chaque fois que la teinte jaune a reparu. L'opération est sûrement terminée, c'est-à-dire que toute l'ammoniaque a distillé, lorsque, après avoir fait virer le liquide au rouge, par addition d'une seule goutte d'acide, on voit la teinte rouge persister continuellement.

On lit la division à laquelle s'est arrêté l'acide dans la burette ; on calcule le poids d'ammoniaque contenu dans 20 cmc. d'eau à analyser, en multipliant par 0.0017, et on en déduit celui contenu dans le volume d'eau ammoniacale de la distillation correspondant à 1 kg., 5 de schistes.

Résultats : Conliège 0.0166 0.174 %
Salins 0.0183 0.198 %

Remarque. — Pour connaître la quantité de sulfate d'ammoniaque que pourrait fournir une tonne de schistes, on multiplie les pourcentages en ammoniaque indiqués plus haut, par le nombre : 3,87 × 10.000, correspondant au facteur $\frac{SO^4\ (NH^4)^2}{2NH^3} \times 10.000$

Conliège 6 kg., 7
Salins 7 kg., 7

Le tableau suivant, résume les résultats de toutes les analyses données au cours de ce chapitre :

Analyses	*Conliège*	*Salins*
Humidité	2.90 %	1.27 %
Matières volatiles I avec CO^2	23.70 %	22.10 %
Matières volatiles II sans CO^2	10.1 %	6.8 %
C fixe	1.90 %	2.85 %
Cendres	71.50 %	73.78 %
SiO^2	35.48 %	31 %
$Fe2O^3$	5.50 %	7.30 %
Al^2O^3	6.20 %	9.40 %
CaO	19.60 %	21.28 %
MgO	0.30 %	1.26 %
S total	0.63 %	0.59 %
Rendement en huile brute	6.5 %	4 %
Densité de l'huile, à 15°	0.968	0.969
Fluidité à 20°, en degrés Barbey	135.31	151.38
Pouvoir calorifique C_s	9.926 cal.	9.950 cal.
Pouvoir calorifique C_i	9.484 cal.	9.478 cal.
S dans l'huile	2.55 %	2.38 %
Proportion d'essence dans l'huile	7 %	7.50 %
Huiles solaires	29 %	30 %
Huiles de graissage	50 %	47.50 %
NH^3 dans l'eau ammoniacale	0.174 %	0.198 %
$SO^4\ (NH^4)^2$ par tonne	6 kg. 7	7 kg. 7

Bibliographie (13) (16) (33) (55) (60) (68) (71) (75) (80) (83).

CONCLUSIONS

Les considérations exposées au cours de ce travail et les résultats obtenus au laboratoire, dans l'étude des gisements de schistes bitumineux du Département du Jura, conduisent à conclure qu'une exploitation industrielle de ces gisements, pourra probablement être envisagée dans l'avenir.

Il est vrai que le rendement en huile, des schistes du Jura est, comme nous l'avons vu, inférieur à celui des schistes du Doubs, qui peut atteindre, dans certaines couches, jusqu'à 9 % (1), mais, nous estimons qu'une exploitation pourvue de puissants moyens financiers permettant l'emploi d'un outillage perfectionné, pourrait, sous une direction technique attentive, retirer un notable profit de ces gisements, particulièrement de ceux de Conliège et Revigny, dont le rendement peut être considéré comme industriel, et qui fourniraient très probablement des teneurs plus élevées, lorsque l'exploitation entamerait les couches profondes.

Si l'industrie des schistes, n'a, le plus souvent, donné que des bénéfices restreints, surtout avant la guerre, elle a l'avantage de donner des bénéfices sûrs; il suffit, pour obtenir des résultats très heureux, d'exploiter les plus

(1) J. Grosjean. — Étude sur les Schistes bitumineux du Lias supérieur du Département du Doubs et sur les huiles lourdes qu'ils renferment, *loc. cit.*

riches parties des gisements à grand tonnage. Il faut, bien entendu, que l'exploitation soit entreprise avec des moyens techniques perfectionnés et modernes, en vue d'un traitement rationnel et rémunérateur. Dans peu d'années, il est à prévoir que cette industrie, qui est encore dans la période d'essais, pourra bénéficier de nombreux perfectionnements quant au traitement, et sera appelée à un développement beaucoup plus important.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'Isotopie et les Isotopes

Vu et approuvé :

Besançon, le 6 Juillet 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CHAUDIER.

Vu et permis d'imprimer :

Besançon, le 6 Juillet 1924.

Le Recteur de l'Académie de Besançon,

F. ALENGRY.

IMPRIMERIE DE L'EST — BESANÇON